

Chem.

282 cu

Chem. 282 lu

Schumann

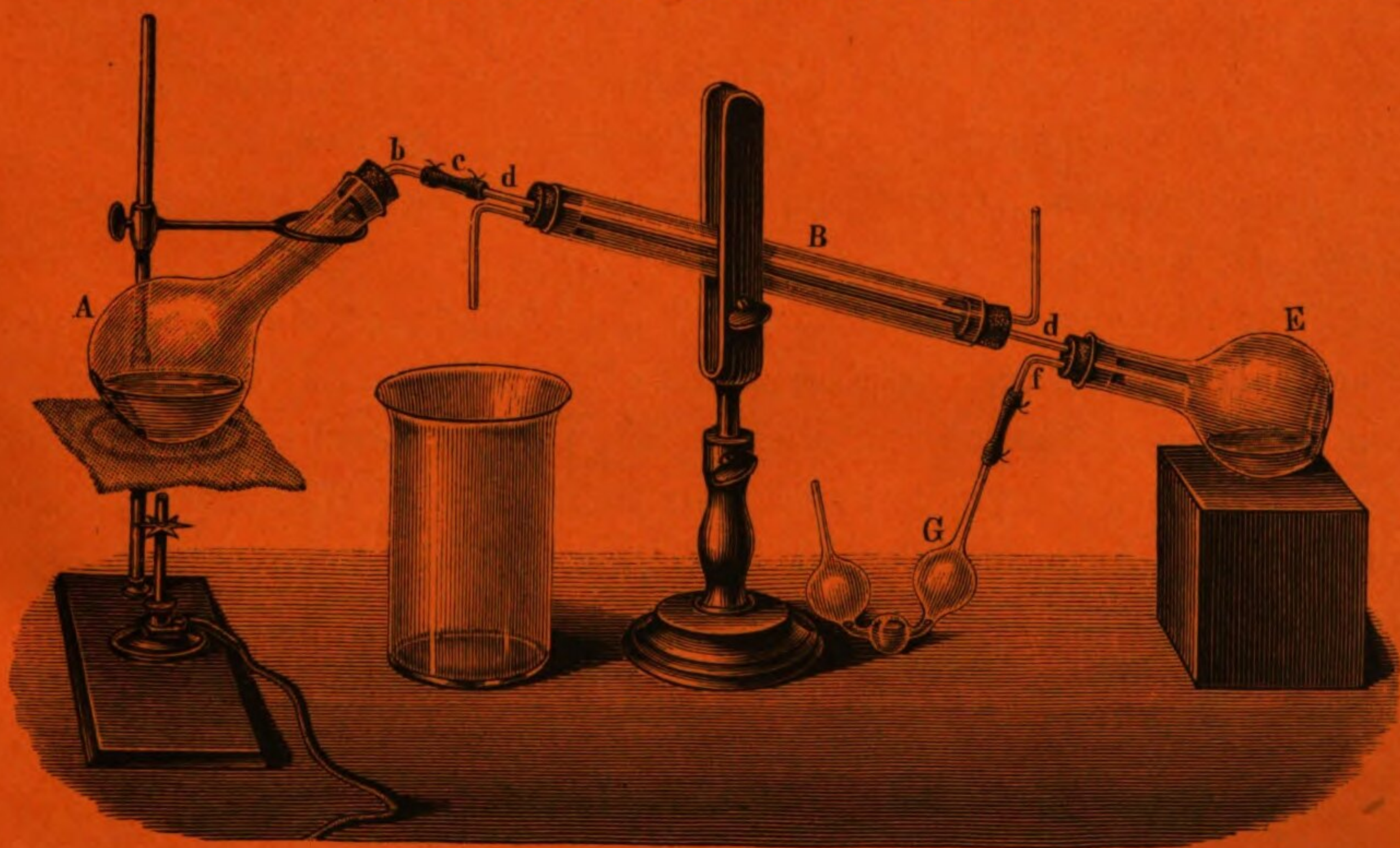
ANLEITUNG ZUR UNTERSUCHUNG
DER
KÜNSTLICHEN DÜNGEMITTEL
UND IHRER
ROHSTOFFE,

mit
Berücksichtigung der unter den Agriculturchemikern vereinbarten
Untersuchungsmethoden

sowie der
Prüfung auf Verunreinigungen und Verfälschungen.

Für
Chemiker, Techniker und Fabrikanten
bearbeitet

von
D^{R.} C. SCHUMANN.



MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1876.

25/7.76.

193A

M. L. 876

ANKÜNDIGUNG.

Die vorliegende Schrift bespricht die bewährtesten analytischen Methoden, welche bei der Untersuchung der künstlichen Düngemittel und ihrer Rohstoffe zur Anwendung gelangen.

Sie soll dem noch Ungeübten bei den Arbeiten im Laboratorium ein sicherer Führer sein und sind daher nur solche Untersuchungsmethoden aufgenommen, deren Zuverlässigkeit durch längere Erfahrung erprobt wurde und ferner alle dabei nothwendigen Vorsichtsmaassregeln angegeben worden, bei deren Befolgung der richtige Erfolg nicht ausbleiben kann.

Die Bekanntschaft mit den Grundzügen der Chemie, den stöchiometrischen Berechnungen, mit der Anwendung der Reagentien und der gewöhnlicheren Apparate im Laboratorium musste allerdings vorausgesetzt werden.

Für den geübteren Chemiker soll die „Anleitung“ ein bequemes Nachschlagebuch sein, eine übersichtliche Zusammenstellung der besten Untersuchungsmethoden und alles dessen, was bei der Untersuchung der künstlichen Düngemittel und ihrer Rohstoffe von Wichtigkeit ist, um ihm das Aufsuchen der oft in Zeitschriften etc. zerstreuten Angaben und damit Zeit und Mühe zu ersparen.

ANLEITUNG ZUR UNTERSUCHUNG

DER

KÜNSTLICHEN DÜNGEMITTEL

UND IHRER

ROHSTOFFE.

Holzstiche
aus dem xylographischen Atelier
von Friedrich Vieweg und Sohn
in Braunschweig.

P a p i e r
aus der mechanischen Papier-Fabrik
der Gebrüder Vieweg zu Wendhausen
bei Braunschweig.

ANLEITUNG ZUR UNTERSUCHUNG
DER
KÜNSTLICHEN DÜNGEMITTEL
UND IHRER
ROHSTOFFE,

mit

Berücksichtigung der unter den Agriculturchemikern vereinbarten
Untersuchungsmethoden

sowie der

Prüfung auf Verunreinigungen und Verfälschungen.

Für

Chemiker, Techniker und Fabrikanten

bearbeitet

von

DR. C. SCHUMANN.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSTICHEN.

BRAUNSCHWEIG,
DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1876.

Die Herausgabe einer Uebersetzung in französischer und englischer Sprache,
sowie in anderen modernen Sprachen wird vorbehalten.

Dr. G. SCHUMANN

BRUNNEN
Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn
1876

VORWORT.

Bei seinen Arbeiten im Laboratorium hat der Verfasser oft ein Buch vermisst, welches den ganzen zur Untersuchung der künstlichen Düngemittel und ihrer Rohstoffe nothwendigen Apparat in übersichtlicher Weise zusammengestellt enthält. Er glaubt daher, da die Analysen der künstlichen Düngemittel und ihrer Rohstoffe gegenwärtig in so ausserordentlich grosser Zahl ausgeführt werden, ja sogar in manchen Laboratorien die wesentliche Beschäftigung ausmachen, mit seiner „Anleitung“ allen denen, welche sich viel mit derartigen Analysen zu beschäftigen haben, eine nicht unwillkommene Gabe zu bringen. Bei der Ausarbeitung dieses Büchleins ist derselbe bedacht gewesen, auch dem Weniggeübten bei den analytischen Arbeiten ein Führer zu sein und ihn zu befähigen, diese Arbeiten ohne andere Hülfe auszuführen. Es ist daher auf die Beschreibung der analytischen Methoden und Operationen besondere Sorgfalt verwendet worden, wobei natürlich Wiederholungen nicht zu umgehen waren. Um ferner den verschiedenen Anforderungen an ein derartiges Buch gerecht zu werden, ist, wo es nöthig erschien, die Analyse der einzelnen Materialien in zwei Abschnitten behandelt und in dem einen die ausführliche Analyse, wie sie Untersuchungen von vorwaltend wissenschaftlichem Interesse

erfordern, im zweiten dagegen das bei technischen Prüfungen übliche Verfahren unter besonderer Berücksichtigung der von den Agriculturchemikern vereinbarten Methoden beschrieben worden.

Sollte das Büchlein dazu beitragen, diesen Methoden die allgemeinste Geltung und Anwendung zu verschaffen und die durch Benutzung verschiedener Methoden entstehenden Analysen-Differenzen zu beseitigen, so würde sich der Verfasser für seine Arbeit reichlich belohnt sehen.

Freiberg in Sachsen, im Februar 1876.

Dr. C. Schumann.

I N H A L T.

	Seite
I. Reagentien und Titerflüssigkeiten, ihre Bereitung und Prüfung. §. 1 — 40	1
A. Reagentien. §. 1 — 34	1
Destillirtes Wasser, §. 1, S. 1. — Alkohol, §. 2, S. 1. — Aether, §. 3, S. 2. — Salzsäure, §. 4, S. 2. — Salpetersäure, §. 5, S. 2. — Schwefelsäure, §. 6, S. 2. — Essigsäure, §. 7, S. 2. — Natriumhydroxyd (Natron), Natronlauge, §. 8, S. 3. — Ammoniak, §. 9, S. 3. — Kalk, Kalkmilch, §. 10, S. 3. — Natronkalk, §. 11, S. 3. — Bariumhydroxyd (Baryt), §. 12, S. 4. — Ammoniumchlorid (Salmiak), §. 13, S. 4. — Magnesiumchlorid, Magnesiumgemisch, §. 14, S. 4. — Baryumchlorid, §. 15, S. 4. — Ferrichlorid, §. 16, S. 5. — Platinchlorid, §. 17, S. 5. — Kaliumnitrat (Salpeter), §. 18, S. 5. — Natriumcarbonat (Soda), §. 19, S. 5. — Soda-Salpeter, §. 20, S. 5. — Natriumphosphat, §. 21, S. 6. — Natriumacetat, §. 22, S. 6. — Ammoniumcarbonat, §. 23, S. 6. — Ammoniumoxalat, §. 24, S. 6. — Ammoniummolybdat (Molybdän-Waschflüssigkeit), §. 25, S. 6 u. 7. — Calciumphosphat, §. 26, S. 7. — Ferrosulfat (Eisenvitriol), §. 27, S. 7. — Uranacetat, §. 28, S. 7. — Silbernitrat, §. 29, S. 7. — Kaliumferrocyanid (gelbes Blutlaugensalz), §. 30, S. 8. — Kaliumferricyanid (rothes Blutlaugensalz), §. 31, S. 8. — Lackmustrinctur, §. 32, S. 8. — Lackmuspapier, §. 33, S. 8. — Extra-hirte Filter, §. 34, S. 9.	
B. Titerflüssigkeiten. §. 35 — 40	10
Titrirte Lösung von Natriumcarbonat, §. 35, S. 10. — Titrirte Schwefelsäure, §. 36 u. 37, S. 10 u. 11. — Titrirte Lösung von Natriumhydroxyd (titrirte Natronlauge), §. 38, S. 12. — Titrirte Lösung von Calciumphosphat, §. 39, S. 13. — Titrirte Uranlösung, §. 40, S. 13.	
II. Analytische Methoden. §. 41 — 52	16
A. Bestimmung der Phosphorsäure. §. 41 — 44	16
a. Gewichtsbestimmung, §. 41	16
1. Die Molybdänmethode, §. 42	18
2. Zweite Gewichtsmethode, §. 43	20
b. Die Uran-Titrimethode, §. 44	21

	Seite
B. Bestimmung des Stickstoffs. §. 45 — 48	23
a. Bestimmung des Stickstoffs nach Varrentrapp und Will, §. 46 u. 47	23
b. Bestimmung des Stickstoffs in Form von Ammoniak, §. 48	27
C. Bestimmung des Kalis. §. 49	28
D. Bestimmung der Kohlensäure. §. 50 — 52	30
1. Apparat nach Kolbe, §. 50	30
2. Apparat nach Geissler, §. 51	31
3. Scheibler's Kohlensäureapparat, §. 52	33
III. Specieller Theil. §. 53 — 73	40
Probenahme und Vorbereitung der Probe zur Analyse, §. 53	40
Qualitative Prüfung, §. 54	42
1. Phosphorit, Apatit, Koprolithen, §. 55	44
2. Knochenkohle (Spodium), §. 56	49
3. Knochenasche, §. 57	51
Anhang. Gefällter „phosphorsaurer Kalk“	52
4. Peruguano, §. 58	52
Anhang. Angamos-Guano, Lobosguano, Itschaboguan, Fledermausguano	56
5. Die Phosphatguanos, §. 59	56
6. Knochenmehl, §. 60	57
7. Fischguano. Fleischmehl, §. 61	61
Anhang. Poudrette	61
8. Blutmehl, Hornmehl, Lederschnitzel, Leimabfälle, Wollstaub, Talggrieben und ähnliche Abfallproducte, §. 62	62
9. Chilisalpeter, §. 63	62
10. Schwefelsaures Ammoniak (Ammoniumsulfat), §. 64	64
11. Gaswasser, §. 65	67
12. Kalisalze, §. 66	67
13. Schwefelsäure, §. 67	69
14. Salzsäure, §. 68	73
15. Die Superphosphate, §. 69	75
I. Superphosphate mit geringem Eisengehalt	77
II. Superphosphate mit grösserem Eisen- (und Thonerde-) Gehalt	79
16. Gyps (Calciumsulfat), §. 70	82
17. Düngesalz, §. 71	83
18. Kalk (Düngekalk), §. 72	84
19. Mergel, §. 73	85
Tabelle der Atomgewichtszahlen	87
Tabelle der Factoren zur Berechnung der gesuchten Substanz aus der gefundenen	88
Register	91

Den gesammten Stoff, welcher im Folgenden zur Besprechung gelangen soll, wollen wir in drei Abschnitte eintheilen, und zwar sollen im ersten die erforderlichen Reagentien und Titerflüssigkeiten, im zweiten die wichtigsten analytischen Methoden, und endlich im dritten die specielle analytische Untersuchung der einzelnen Materialien besprochen werden.

I. Reagentien und Titerflüssigkeiten, ihre Bereitung und Prüfung.

A. Reagentien.

Es erleichtert die analytischen Arbeiten ungemein, wenn man bei den zu benutzenden Lösungen immer bestimmte Concentrationsverhältnisse einhält. Wir werden daher bei den einzelnen Reagentien auch angeben, wie man dieselben (sofern dies überhaupt zweckmässig ist) in Lösung von passender Concentration vorrätig hält, und uns später auch auf diese Angaben beziehen.

Destillirtes Wasser (H_2O).

§. 1. Es muss farb-, geruch- und geschmacklos sein, darf beim Verdampfen in einem Platingefäss keinen Rückstand hinterlassen und weder mit Silbernitrat (Chlor), noch mit Baryumchlorid (Schwefelsäure), noch mit Quecksilberchlorid und etwas Natriumcarbonat (Ammoniak) eine Trübung geben.

Alkohol (C_2H_6O).

§. 2. Man benutzt käuflichen Weingeist vom specifischen Gewichte 0,818 bis 0,804 bei $20^{\circ}C.$ = 90 bis 95 Proc. Alkohol. Er

muss auf Lackmuspapier völlig neutral reagiren, darf, in einem Platingefäss verdampft, keinen Rückstand hinterlassen, zwischen den Händen gerieben nicht nach Fuselöl riechen und nicht mit leuchtender Flamme verbrennen.

Aether ($C_4H_{10}O$).

§. 3. Man benutzt reinen, käuflichen Aether. Derselbe muss bei $20^{\circ}C$. das specif. Gewicht 0,713 besitzen und sich in 9 Thln. Wasser auflösen. Die Lösung muss auf Lackmus neutral reagiren. Lässt man den Aether auf einem Uhrglas verdunsten, so darf kein Rückstand bleiben.

Salzsäure (HCl).

§. 4. Sie habe das specif. Gew. 1,12, sei farblos, gebe mit Kaliumferrocyanid keine blaue Färbung (Eisen), mit Baryumchlorid bei starker Verdünnung keine Trübung (Schwefelsäure) und beim Verdampfen auf Platinblech keinen Rückstand.

Salpetersäure (HNO_3).

§. 5. Sie habe das specif. Gew. 1,20, sei farblos, gebe mit Silbernitrat keine Trübung, auch nicht bei gehöriger Verdünnung mit Baryumchlorid und hinterlasse, auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand.

Schwefelsäure (H_2SO_4).

§. 6. Man benutzt die reine, concentrirte Schwefelsäure des Handels vom specif. Gew. $1,831 = 92$ Proc. H_2SO_4 (oder 75 Proc. SO_3). Sie muss farblos sein, darf, in einem Probirröhrchen mit Eisenvitriollösung übergossen, an der Berührungsschicht keine braune Zone zeigen (Salpetersäure), mit etwas Salzsäure an der Berührungsstelle keine Trübung geben (Bleichlorid) und, auf Platinblech verdampft, keinen Rückstand hinterlassen.

Verdünnte Schwefelsäure mit einem Gehalt von 5 Proc. SO_3 stellt man aus der vorigen her, indem man 66 Grm. mit Wasser*) auf 1 Liter verdünnt.

Essigsäure ($C_2H_4O_2$).

§. 7. Man benutzt entweder die unter dem Namen Acetum concentratum im Handel befindliche Säure von 1,038 specif. Gew.

*) Unter „Wasser“ ist hier und bei allen späteren Angaben stets destillirtes Wasser zu verstehen.

§. 8—11.] flüssigkeiten, ihre Bereitung und Prüfung. 3

(= 28 Proc. Essigsäure) oder den sogenannten Eisessig. Sie muss ohne Rückstand flüchtig sein und darf mit Silbernitrat oder Baryumchlorid keine Trübung geben.

Natriumhydroxyd (Natron, NaHO).

§. 8. Es muss sich klar in Wasser lösen, die Lösung darf, mit Salzsäure versetzt, nicht irgend erheblich Kohlensäure entwickeln und, mit Salpetersäure übersättigt, auf Zusatz von Ammoniummolybdat keine gelbe Trübung geben (Phosphorsäure).

Natronlauge von 5 Proc. Gehalt = 1,055 specif. Gew. stellt man sich durch Auflösen von 50 Grm. Natriumhydroxyd in 1 Liter Wasser her.

Ammoniak (H_3N).

§. 9. Man benutzt entweder die käufliche Ammoniakflüssigkeit von 0,96 (= 10 Proc. H_3N) oder von 0,925 specif. Gew. (= 20 Proc. H_3N). Sie muss farblos sein, darf, in einem Platingefäss verdampft, keinen Rückstand hinterlassen, auf Zusatz von Säure nicht brausen, nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure mit Silbernitrat nicht die geringste Trübung geben.

Ammoniakwasser (zum Auswaschen der Magnesiumniederschläge). Es enthalte annähernd 2,5 Proc. H_3N . Man stellt es dar durch Verdünnen von 1 Volum Ammoniakflüssigkeit von 0,96 specif. Gew. mit 3 Volumen Wasser oder von 1 Volum der stärkeren von 0,925 specif. Gew. mit 7 Volumen Wasser.

Kalk (CaO).

§. 10. Man benutzt den käuflichen gebrannten Marmor. Er darf mit verdünnter Säure übergossen nicht erheblich brausen.

Kalkmilch (zum Austreiben des Ammoniaks aus seinen Verbindungen) stellt man dar, indem man gebrannten Marmor zuerst mit wenig Wasser befeuchtet, bis er zu Pulver zerfallen ist und hierauf soviel frisch ausgekochtes destillirtes Wasser hinzufügt, dass das Ganze eine dünnflüssige Beschaffenheit erhält. Auf 100 Grm. CaO verwendet man im Ganzen etwa 1000 Cc. Wasser.

Natronkalk.

§. 11. Derselbe sei grob gepulvert, enthalte circa 30 Proc. Natriumhydroxyd (NaHO) und brause nicht erheblich auf Zusatz von verdünnter Säure. Wenn man ihn mit Wasser anreibt, filtrirt,

das Filtrat mit dem gleichen Volum concentrirter Schwefelsäure versetzt und nach dem Erkalten eine frisch bereitete Lösung von Ferrosulfat (Eisenvitriol) vorsichtig zugiesst, so dass letztere sich über die erstere Lösung schichtet, so darf an der Berührungsschicht keine braune Zone entstehen (Salpetersäure). Um sich von der Brauchbarkeit des Natronkalks zu überzeugen, geht man am sichersten, bevor man eine frisch bezogene Quantität in Gebrauch nimmt, geradezu eine quantitative Verbrennung mit etwa 0,5 Grm. Zucker auszuführen und zu beobachten, ob die vorgeschlagene Säure an Acidität verliert (vergl. §. 46).

Baryumhydroxyd (Baryt, $\text{BaH}_2\text{O}_2 + 8\text{H}_2\text{O}$).

§. 12. Man benutzt reinen, krystallisirten Baryt des Handels. Seine wässerige Lösung soll nach dem Füllen des Baryts mit Schwefelsäure ein Filtrat liefern, welches, mit Alkohol versetzt, klar bleibt und beim Verdampfen und Glühen keinen Rückstand hinterlässt.

Ammoniumchlorid (Salmiak, H_4NCl).

§. 13. Es darf, auf Platinblech erhitzt, keinen Rückstand hinterlassen und muss auf feuchtes Lackmuspapier neutral reagiren.

Magnesiumchlorid ($\text{MgCl}_2 + 6\text{H}_2\text{O}$).

§. 14. Krystallisirtes Magnesiumchlorid ist hinreichend rein im Handel. Das zum Füllen der Phosphorsäure dienende

Magnesiumgemisch bereitet man aus 110 Grm. krystallisirtem Magnesiumchlorid, 140 Grm. Ammoniumchlorid, 700 Grm. Ammoniakflüssigkeit von 0,96 specif. Gew. (= 730 Cc.), welche man zusammen auf zwei Liter Lösung bringt. Man lässt die Flüssigkeit einige Tage sich klären und filtrirt dann ab.

Anmerkung. Nach den ausführlichen Untersuchungen von Abesser, Jani und Märcker (Zeitschr. f. analyt. Chem. XII, 239 bis 254) ist es ganz unerlässlich die Chlorverbindung des Magnesiums zur Bereitung des Gemisches zu verwenden, nicht (wie früher allgemein geschah) das schwefelsaure Salz, da dieses sehr geneigt ist, als basische (oder neutrale) Verbindung in die Phosphorsäureniederschläge einzugehen, so dass auf diese Weise leicht zu hohe Resultate erhalten werden.

Baryumchlorid ($\text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$).

§. 15. Man löst 1 Thl. käufliches, reines Baryumchlorid in 10 Thln. Wasser. Die Lösung muss neutral reagiren. Fällt man dieselbe

mit überschüssiger Schwefelsäure, filtrirt von dem gefällten Baryumsulfat ab und verdampft einige Tropfen des Filtrats auf Platinblech, so darf kein Rückstand bleiben.

Ferrichlorid ($\text{FeCl}_3 + 6\text{H}_2\text{O}$).

§. 16. Man löst 1 Thl. krystallisirtes Ferrichlorid in 20 Thln. Wasser. Die Lösung darf durch Kaliumferricyanid (rothes Blutlaugensalz) nicht blau gefärbt werden (Ferrochlorid).

Platinchlorid (PtCl_4).

§. 17. Man erwärmt 50 Grm. durch Auskochen mit Salpetersäure und Auswaschen gereinigter Platinspäne in einem Kolben mit Salzsäure und etwas Salpetersäure, setzt von Zeit zu Zeit wieder etwas Salpetersäure zu, bis alles Platin sich gelöst hat, verdampft die Lösung in einer Porzellanschale unter Zusatz von Salzsäure auf dem Wasserbade wiederholt bis zur Syrupsconsistenz ein und verdünnt den dickflüssigen Rückstand mit Wasser auf 500 Cc.

Das Platinchlorid muss nach dem Verdampfen im Wasserbad sich ohne Rückstand in Alkohol lösen.

Kaliumnitrat (Salpeter, KNO_3).

§. 18. Es sei kleinkrystallinisch, reagire in wässriger Lösung auf Lackmus neutral und gebe weder mit Baryumchlorid noch mit Silbernitrat eine Trübung.

Natriumcarbonat (calcinirte Soda, Na_2CO_3).

§. 19. Es muss ganz weiss sein, sich klar in Wasser lösen, und darf, mit Salpetersäure übersättigt, weder durch Silbernitrat noch durch Baryumchlorid getrübt oder durch Kaliumferrocyanid blau gefärbt oder gefällt werden, noch auch beim Erwärmen mit Ammoniummolybdat (§. 25) eine gelbe Trübung geben. Mit Salzsäure übersättigt und zur Trockne verdampft, darf es beim Behandeln mit Wasser keinen Rückstand hinterlassen (Kieselsäure).

Soda-Salpeter,

§. 20. bereitet man sich, indem man gleiche Theile Natriumcarbonat und Kaliumnitrat zu einem feinen Pulver zerreibt. Das Gemisch hebt man in einem gut verschlossenen Glase auf.

Natriumphosphat ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 + 12\text{H}_2\text{O}$).

§. 21. Es darf in wässriger Lösung beim Erwärmen mit Ammoniakflüssigkeit keine Trübung geben. Die in der Wasserlösung durch Baryumchlorid und Silbernitrat erzeugten Niederschläge müssen auf Zusatz von Salpetersäure vollständig und ohne Aufbrausen verschwinden. Für den Gebrauch löse man 1 Thl. des Salzes in 10 Thln. Wasser.

Natriumacetat ($\text{NaC}_2\text{H}_3\text{O}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$).

§. 22. Man benutzt das reine, käufliche, krystallisirte Salz. Es muss farblos, frei von empyreumatischen Stoffen und unorganischen Säuren sein.

Lösung von Natriumacetat (zum Titiren der Phosphorsäure) stellt man her, indem man 100 Grm. Natriumacetat und 100 Cc. Acetum concentratum (§. 7) oder 30 Cc. Eisessig mit Wasser auf 1 Liter Lösung bringt.

Ammoniumcarbonat ($[\text{H}_4\text{N}]_2\text{CO}_3$).

§. 23. Man löst ein Theil käufliches, reines „anderthalbfachkohlensaures Ammoniak“ in 4 Thln. Wasser, welchem man 1 Thl. Ammoniakflüssigkeit (0,96 specif. Gew.) zugesetzt hat. Die Lösung muss sich ohne Rückstand verflüchtigen lassen und darf nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure weder durch Baryumchlorid noch durch Silbernitrat getrübt werden.

Ammoniumoxalat ($[\text{H}_4\text{N}]_2\text{C}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{O}$).

§. 24. Man löst 1 Thl. reines, krystallisirtes Salz in 25 Thln. Wasser. Die Lösung darf, auf Platinblech verdampft und geglüht, keinen Rückstand hinterlassen und darf weder durch Schwefelwasserstoff noch durch Schwefelammonium getrübt oder gefällt werden.

Ammoniummolybdat ($[\text{H}_4\text{N}]_2\text{Mo}_2\text{O}_7 + \text{H}_2\text{O}$).

§. 25. Man löst 150 Grm. reines, käufliches Ammoniummolybdat*) in 1 Liter Wasser und giesst diese Lösung in 1 Liter Salpeter-

*) Dasselbe ist meist nicht genau nach der obigen Formel zusammengesetzt, sondern gewöhnlich ein Gemisch zweier Molybdate mit etwa 83 Proc. Molybdänsäure (MoO_3).

säure (1,20), nicht umgekehrt (da sich sonst leicht basisches Salz ausscheidet). Die Lösung lässt man einige Tage an einem mässig warmen Ort stehen, um etwa vorhandene geringe Mengen von Phosphorsäure abzuscheiden und filtrirt alsdann ab. Beim Erwärmen auf 40 bis 50° C. darf dieselbe keine Ausscheidung geben.

Molybdän-Waschflüssigkeit, zum Auswaschen der Molybdänsäureniederschläge, bereitet man aus 500 Cc. der obigen Molybdänsäurelösung, 400 Cc. Wasser und 100 Cc. Salpetersäure (1,20), oder auch indem man die Lösung von Ammoniummolybdat mit dem gleichen Volumen Wasser verdünnt.

Calciumphosphat ($\text{CaHPO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$).

§. 26. Man verwendet reines, käufliches phosphorsaures Calcium. Dasselbe darf, in verdünnter Salpetersäure gelöst, nicht brausen. Die Lösung darf mit Baryumchlorid und Silbernitrat keine Trübung, mit Kaliumferrocyanid keine blaue Färbung oder Fällung geben.

Ferrosulfat (Eisenvitriol: $\text{FeSO}_4 + 7\text{H}_2\text{O}$).

§. 27. Man benutzt reinen, käuflichen Eisenvitriol. Die Krystalle müssen schön blassgrün aussehen und sich klar in Wasser lösen.

Uranacetat ($\text{UrC}_2\text{H}_3\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$).

§. 28. Man verwendet käufliches, reines essigsaures Uran. Die mit Salzsäure angesäuerte wässerige Lösung desselben darf durch Schwefelwasserstoff nicht verändert werden. Ammoniumcarbonat muss einen im Ueberschuss klar löslichen Niederschlag erzeugen.

Silbernitrat (AgNO_3).

§. 29. Man löst 1 Thl. reines, käufliches salpetersaures Silber (Höllenstein) in 20 Thln. Wasser. Die Lösung soll neutral reagiren. Fällt man dieselbe mit überschüssiger Salzsäure, filtrirt vom Silberchlorid ab und verdampft das Filtrat, so darf kein Rückstand bleiben.

Kaliumferrocyanid (gelbes Blutlaugensalz,
 $\text{K}_4\text{FeCy}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$).

§. 30. Man löst 1 Thl. reines, käufliches gelbes Blutlaugensalz in 12 Thln. Wasser. Als Indicator beim Titriren der Phosphorsäure muss die Lösung frisch bereitet sein und darf keine starke Gelbfärbung zeigen.

Kaliumferricyanid (rothes Blutlaugensalz, K_3FeCy_6).

§. 31. Man verwendet reines, käufliches rothes Blutlaugensalz. Die wässrige Lösung desselben darf durch einige Tropfen Ferri-chloridlösung nicht blau gefärbt oder gefällt werden. Vor jedesmaligem Gebrauch bereitet man sich frische Lösung durch Auflösen einiger Krystalle in Wasser.

Lackmustinctur.

§. 32. Man zerreibt käufliches Lackmus mit Wasser zu einem gleichförmigen Brei, vermischt denselben mit so viel Wasser, dass dessen Gesamtmenge etwa das 10fache vom Gewicht des angewandten Lackmus beträgt, lässt absetzen, hebt die überstehende Flüssigkeit ab und theilt dieselbe in annähernd gleiche Theile. Zu dem einen setzt man vorsichtig etwas verdünnte Schwefelsäure, bis starke Rothfärbung eingetreten ist und fügt dann den zweiten Theil hinzu. Die Lösung soll alsdann violett aussehen; einige Cubikcentimeter müssen durch einen Tropfen der weiter unten zu besprechenden titrirten Schwefelsäure hell zwiebelroth, durch einen Tropfen titrirte Natronlauge intensiv blau gefärbt werden. Geschieht dies nicht, so ist je nach Befinden noch soviel verdünnte Schwefelsäure oder Natronlauge zuzutropfen, bis die Lösung das angegebene Verhalten zeigt. Hat man sich eine völlig neutrale Lackmustinctur hergestellt, so fügt man $\frac{1}{3}$ Volum Alkohol hinzu. So bereitete Tinctur lässt sich in einer verschlossenen Flasche aufbewahren ohne zu schimmeln.

Lackmuspapier.

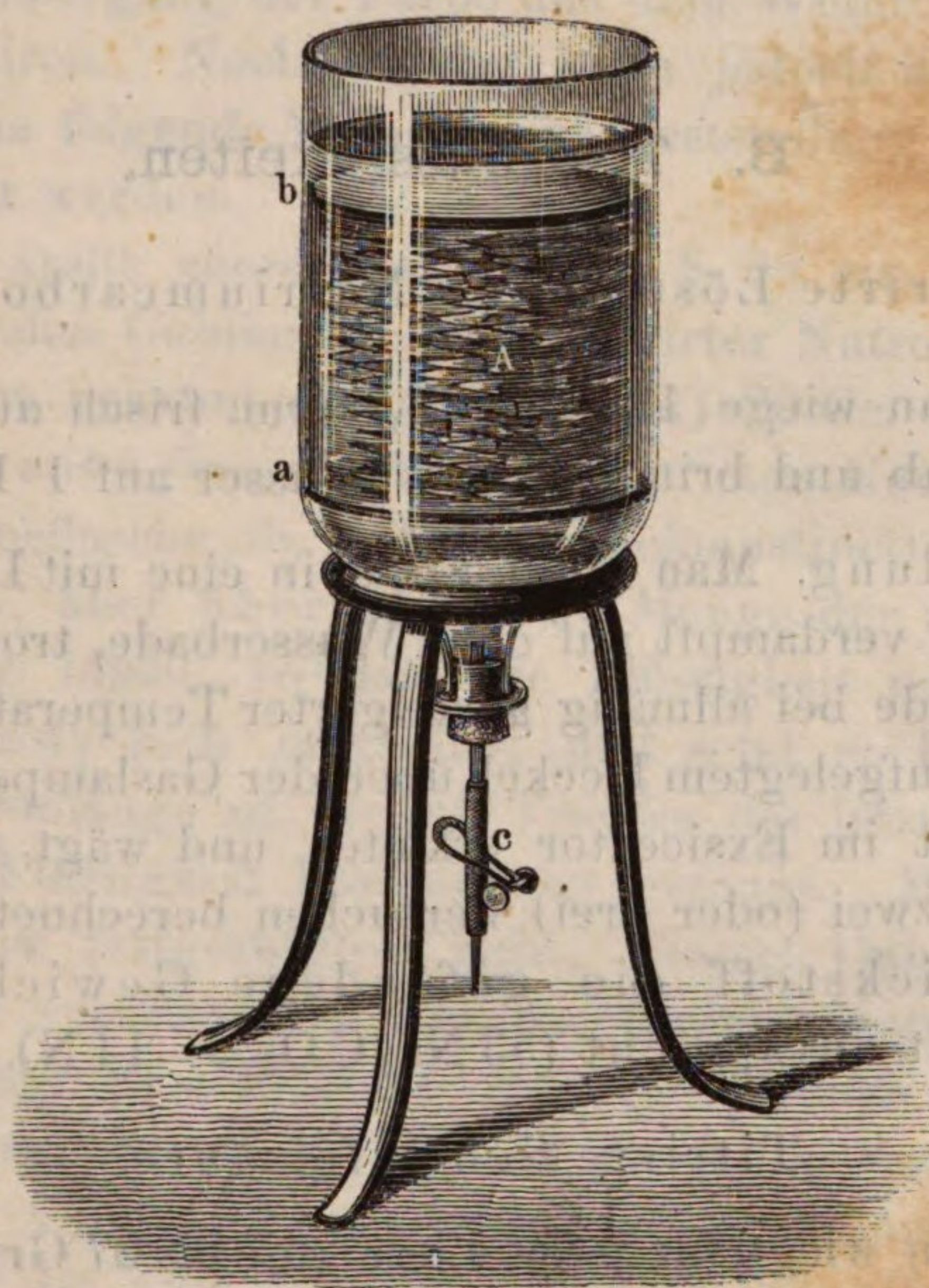
§. 33. Man bereitet sich entweder sogenanntes neutrales Lackmuspapier, indem man Streifen von Filtrirpapier mit neutraler Lackmustinctur tränkt und an einem von Säure- und Ammoniakdämpfen freien Orte aufhängt und trocknet, oder aber man stellt sich rothes und blaues Lackmuspapier dar, indem man einmal die

neutrale Tinctur durch einige Tropfen verdünnter Schwefelsäure röthet und das andere Mal durch verdünnte Natronlauge bläut und übrigens wie vorhin verfährt.

Extrahirte Filter.

§. 34. Da das im Handel befindliche Filtrirpapier fast nie von solcher Beschaffenheit ist, dass man es ohne Weiteres zu Filtern für genaue quantitative Analysen verwenden kann, so muss dasselbe zur Erzielung eines möglichst geringen und gleichmässigen Aschengehalts mit Säure extrahirt werden. Man kann diese Operation in einer grossen Porzellanschale vornehmen; besser aber bedient man sich des in Fig. 1 abgebildeten Apparates.

Fig. 1.



A ist eine Flasche mit abgesprengtem Boden, die in der aus der Figur ersichtlichen Weise mit Kautschukstopfen und Quetschhahn verschlossen ist und auf einem Dreifuss ruht. Bei a legt man eine Glasplatte ein, bringt hierauf die geschnittenen Filter und bedeckt sie wiederum mit einer Glasplatte b. Man giesst hierauf eine Mischung von 1 Thl. Salzsäure (1,12) und 2 Thln. Wasser hinzu, so dass alles davon bedeckt wird, und lässt 12 Stunden stehen. Man

öffnet dann den Quetschhahn bei c, lässt die Säure abfließen, schliesst wieder, füllt die Flasche zunächst mit klarem Brunnen- oder Regenwasser, lässt etwa 1 Stunde stehen, dann wieder abfließen und wiederholt das Auswaschen mit Brunnen- oder Regenwasser, bis das ablaufende Wasser nicht mehr stark sauer reagiert. Von diesem Punkte an wäscht man mit destillirtem Wasser aus, bis das ablaufende Wasser durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird. Die völlig ausgewaschenen Filter werden auf Fliesspapier bei 90 bis 100° getrocknet. Zur Feststellung des Aschengehaltes derselben verbrennt man etwa 1 Dutzend successive in einem Platintiegel, glüht bis alles weiss gebrannt ist, lässt im Exsiccator erkalten und wägt. Ein Filter von gutem Filtrirpapier soll bei einem Durchmesser von 12 cm nicht mehr wie 1 bis 1 $\frac{1}{2}$ mg Asche hinterlassen.

B. Titerflüssigkeiten.

Titrirte Lösung von Natriumcarbonat.

§. 35. Man wiege 13,2 bis 13,5 Grm. frisch ausgeglühtes Natriumcarbonat ab und bringe es mit Wasser auf 1 Liter Lösung.

Titerstellung. Man misst 50 Cc. in eine mit Deckel gewogene Platinschale ab, verdampft auf dem Wasserbade, trocknet den Rückstand im Luftbade bei allmählig gesteigerter Temperatur, erhitzt dann vorsichtig bei aufgelegtem Deckel über der Gaslampe, glüht schliesslich stark, lässt im Exsiccator erkalten und wägt rasch. Aus der Mittelzahl von zwei (oder drei) Versuchen berechnet man, wie viel Gramm Stickstoff die gefundene Gewichtsmenge Natriumcarbonat entspricht ($53 \text{ Na}_2\text{CO}_3 = 14 \text{ N}$).

Titrirte Schwefelsäure.

§. 36. Man wiegt für jedes Liter 26,7 bis 27 Grm. concentrirter Schwefelsäure (§. 6) ab.

Der Titer wird mittelst titrirter Natriumcarbonatlösung (§. 35) folgendermaassen festgestellt*). Man misst 50 Cc. der Natriumcarbonatlösung in eine Kochflasche ab, färbt mit Lackmustinctur blau und fügt von der in einer genau getheilten Bürette befind-

*) Verfasser zieht diese Methode der Bestimmung der Schwefelsäure als Baryumsulfat vor, weil dieselbe nicht nur weit rascher ausführbar ist, sondern

lichen Schwefelsäure so lange hinzu, bis die Farbe zunächst weinroth wird. Man bringt hierauf die Flüssigkeit auf einem Drahtnetz über der Gasflamme zum Kochen, wodurch dieselbe wieder die blaue Farbe annimmt, fügt nun wieder in kleinen Portionen Schwefelsäure zu, zuletzt tropfenweise unter jedesmal erneuertem Aufkochen, bis die weinrothe Färbung durch erneuten Zusatz eines Tropfens Schwefelsäure plötzlich in helles Zwiebelroth übergeht. Zwei Versuche müssen dasselbe Resultat geben, anderenfalls ist noch ein dritter auszuführen. Aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter und aus dem bekannten Gehalt der verwandten Natriumcarbonatlösung berechnet man, wieviel Grammen Stickstoff einmal 20 und ferner 25 Cc. Schwefelsäure entsprechen.

Bei nur einiger Uebung hat es keine Schwierigkeit, die Endreaction bei der eben beschriebenen Bestimmungsweise der Schwefelsäure, also den Uebergang der Farbe aus dem Weinrothen ins Hellzwiebelroth zu fixiren. Noch leichter kann jedoch auch von dem wenig Geübten die folgende Methode zur Feststellung des Schwefelsäuretiters benutzt werden.

§. 37. Man stellt zuerst auf die in §. 38 zu beschreibende Weise fest, wievielen Cubikcentimetern titrirter Natronlauge (deren Titer vorerst nicht bekannt zu sein braucht) 20 Cc. Schwefelsäure entsprechen. Man misst ferner 50 Cc. der titrirten Natriumcarbonatlösung in eine Kochflasche ab, färbt mit Lackmustinctur blau, bringt eine abgemessene, aber überschüssige Menge der zu bestimmen den Schwefelsäure hinzu, so dass die Flüssigkeit nach dem Aufkochen noch intensiv roth erscheint, und setzt so lange, zuletzt tropfenweise, Natronlauge zu, bis ein Tropfen der letzteren plötzlich durch die ganze Flüssigkeit Blaufärbung erzeugt. Man berechnet mittelst der vorher festgestellten Zahl, wieviel Cubikcentimetern Schwefelsäure die verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge entsprechen, und bringt diese Zahl von der abgemessenen Anzahl Cubikcentimeter in Abzug. Der Rest stellt die durch das Natriumcarbonat gesättigte Anzahl von Cubikcentimetern Schwefelsäure dar und die weitere Rechnung ist nun dieselbe wie in §. 36. Zwei Versuche müssen übereinstimmende Resultate und ausserdem dieselben Zahlen liefern, wie die in §. 36 beschriebene Methode.

auch, sofern man nur ganz reine Natriumcarbonatlösung angewandt und letztere sorgfältig bestimmt hatte, genauere Resultate liefert. Die Schwefelsäurebestimmung als Baryumsulfat ist durchaus nicht von dem Grade der Genauigkeit, wie man früher allgemein annahm, und lässt sich das gefällte Baryumsulfat besonders schwer völlig rein auswaschen, so dass man leicht zu hohe Resultate erhält.

Ein Beispiel dürfte das ganze Verfahren noch anschaulicher machen. Gesetzt, man habe 20,4 Cc. Natronlauge zur Sättigung von 20 Cc. Schwefelsäure gebraucht. Ferner seien zu 50 Cc. Natriumcarbonatlösung 30 Cc. Schwefelsäure abgemessen und zum Rücktitriren der überschüssigen Schwefelsäure 5 Cc. Natronlauge gebraucht worden, dann ergiebt der Ansatz:

$$20,4 : 20 = 5 : x$$

$x = 4,90$ als die 5 Cc. Natronlauge entsprechende Menge Schwefelsäure. Mithin sind 30 Cc. minus 4,9 Cc. = 25,1 Cc. Schwefelsäure durch 50 Cc. Natriumcarbonatlösung gesättigt worden. Aus dem Stickstofftiter der Natriumcarbonatlösung berechnet man nun den Stickstofftiter der Schwefelsäure für 20 und 25 Cc.*).

Titrirte Lösung von Natriumhydroxyd (titrirte Natronlauge).

§. 38. Für jedes Liter Lösung wiegt man annähernd 20 Grm. Natriumhydroxyd ab.

Titerstellung. Man misst von der in einer Bürette befindlichen titrirten Schwefelsäure, deren Stickstofftiter nach §. 36 oder 37 bestimmt worden ist, 20 Cc. in eine Porzellanschale ab, oder auch in ein Becherglas, welches man auf ein Blatt weisses Papier stellt, verdünnt mit etwa 50 Cc. Wasser, färbt mit Lackmustinctur roth und fügt aus einer in Zehntel-Cubikcentimeter getheilten Bürette so lange von der Natronlauge zu, bis die gegen das Ende der Operation mehr ins Violette spielende Farbe durch einen Tropfen Natronlauge plötzlich durch die ganze Flüssigkeit in Blau übergeht. Aus dem bekannten Stickstofftiter von 20 Cc. Schwefelsäure und der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter Natronlauge berechnet man, wieviel Grammen Stickstoff 1 Cc. Natronlauge entspricht.

Anmerkung. Anstatt der titrirten Natronlauge lässt sich auch gleich vortheilhaft eine titrirte Lösung von Baryumhydroxyd (titrirte Baryt-

*) Den Titer der Schwefelsäure kann man noch, wenn man im Besitz von chemisch reinem Ammoniumchlorid oder -Sulfat ist, controlliren, indem man von dem bei 100° getrockneten Präparat etwa 0,5 Grm. abwägt und darin auf die unten zu beschreibende Weise durch Destillation mit Kalkmilch den Stickstoff bestimmt und beobachtet, ob Rechnung und Befund gut übereinstimmen.

lösung) anwenden. Man verwendet für jedes Liter Lösung 40 Grm. Baryumhydroxyd (§. 12). Da sich diese Lösung an der Luft durch Bildung von Baryumcarbonat rasch trübt, so muss man bei dem Gebrauch derselben eine Bürette mit continuirlichem Zufluss benutzen und die Vorrathsflasche durch ein mit Natronkalk gefülltes Rohr vor der Kohlensäure der atmosphärischen Luft schützen. Die Titerstellung erfolgt genau wie oben bei der Natronlauge angegeben.

Titrirte Lösung von Calciumphosphat.

§. 39. Man löst 5,5 Grm. trocknes Calciumphosphat (§. 26) in möglichst wenig überschüssiger Salpetersäure und verdünnt die Lösung mit Wasser auf 1 Liter.

Wendet man feuchtes Calciumphosphat an, so ist der Wassergehalt zu berücksichtigen.

Der Titer der Lösung wird dadurch festgestellt, dass man dreimal 50 Cc. gewichtsanalytisch nach der unten zu beschreibenden Molybdänmethode bestimmt und aus dem Mittel der drei für Magnesiumpyrophosphat erhaltenen Zahlen die in 50 Cc. enthaltene Menge von Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5) berechnet.

Es ist allgemein üblich, den Gehalt der im Handel vorkommenden Phosphate an Phosphorsäure als Anhydrid (P_2O_5 oder PO_5 alte Formel) zu berechnen, und stellt man dem entsprechend auch den Titer der zu den Bestimmungen dienenden Lösungen auf P_2O_5 .

Hat man ganz reines Calciumphosphat von der Formel $CaHPO_4 + 2H_2O$ zur Verfügung, so kann man den nach der Molybdänmethode gefundenen Titer controlliren, indem man 50 Cc in einer gewogenen Platinschale unter Zusatz von etwas Ammoniak verdampft, glüht, rasch wiegt und aus dem erhaltenen Calciumpyrophosphat ($Ca_2P_2O_7$) das Phosphorsäureanhydrid berechnet ($127Ca_2P_2O_7 = 71P_2O_5$).

Titrirte Uranlösung.

§. 40. Da das Titriren der Phosphorsäure mittelst Uranacetat in analytischen Laboratorien sowohl wie in Fabriken eine sehr häufig wiederkehrende Operation ist, so stellt man sich zweckmässig eine grössere Menge der Uranlösung her, indem man 500 Grm. Uranacetat (§. 28) in 16 Litern Wasser löst und 30 bis 40 Cc. Eisessig (der nach Abesser, Jani und Märcker der Lösung grössere Haltbarkeit ertheilt) zusetzt. Die Lösung lässt man einige Tage stehen, ehe man zur Titerstellung schreitet, da sich immer gewisse Mengen basischen Salzes ausscheiden, und filtrirt dann ab. Sie muss vor

directem Sonnenlicht geschützt werden, da sonst Zersetzung eintritt *).

Titerstellung. Man misst von der titrirten Calciumphosphatlösung einmal 10 Cc. plus 2 Cc. Natriumacetatlösung (§. 22) und zweimal 50 Cc. + 10 Cc. Natriumacetat in entsprechend grosse Kochflaschen ab **). Man bestimmt nun zuerst die Menge Uranlösung, welche erforderlich ist, um in den abgemessenen 10 Cc. die vorhandene Phosphorsäure zu fällen, indem man aus einer Bürette so lange von der Uranlösung zusetzt, bis ein geringer Ueberschuss derselben nach dem Aufkochen der Flüssigkeit durch eine rothbraune Färbung mit Kaliumferrocyanid angezeigt wird. Um diesen Punkt genau zu erkennen, breitet man mit einem Glasstab ein paar Tropfen der Flüssigkeit auf einer Porzellanplatte aus und lässt einen Tropfen frisch bereiteter Lösung von Kaliumferrocyanid (§. 30) hineinfallen. Es muss dann in der hellen Flüssigkeit eine scharf begrenzte, rothbraune Zone entstehen.

Das Kochen der Flüssigkeit bewerkstelligt man am schnellsten über der freien Gasflamme und verhindert durch häufiges Umschwenken ein Ueberhitzen der Kölbchen. Es ist ferner nöthig, um sich vor Irrthümern zu schützen, nach jedesmaligem Zusatz von Uranlösung den Hals der Kochflaschen mit Theilen der Flüssigkeit mittelst des Glasstabes abzuspülen.

Nach der vorläufigen Bestimmung mit 10 Cc. Calciumphosphatlösung — wir wollen diese Operation immer das Vortitriren nennen — schreitet man nun zur eigentlichen Titerstellung. Man setzt zu den abgemessenen 50 Cc. der kalten Calciumphosphatlösung nach Maassgabe der vorläufigen Bestimmung annähernd die zum Ausfällen nöthige Uranmenge zu, kocht dann erst auf, prüft die Flüssigkeit mit Kaliumferrocyanid und setzt zehntelweise Uranlösung zu, bis die erwähnte kranzförmige rothbraune Färbung entsteht, die auch nach erneutem Aufkochen deutlich sichtbar bleiben muss. Die beiden Bestimmungen müssen gleiche Resultate geben, anderenfalls ist eine dritte auszuführen. Man thut wohl, nicht die erste, äusserst schwache, sondern eine etwas stärkere bräunliche Färbung als End-

*) Nach den Versuchen von Abesser, Jani und Märcker (Ztsch. für analyt. Chem. XII, S. 254 ff.) ist dem essigsauren Salz vor dem früher meistens angewandten salpetersauren der Vorzug zu geben. In der citirten Abhandlung findet man auch die Gründe angegeben, weshalb der Titer der Uranlösung, wenn mit der Gewichtsanalyse übereinstimmende Resultate erzielt werden sollen, auf eine Lösung von Calciumphosphat und nicht auf Natriumphosphat zu stellen ist.

**) Die Operation geschieht rascher und bequemer in diesen als in einer Porzellanschale.

reaction anzunehmen, die aber bei jeder folgenden Bestimmung genau festgehalten werden muss, da man sonst, insbesondere bei gefärbten Lösungen, wie sie oft zur Untersuchung vorliegen, leicht getäuscht werden kann. — Aus der Anzahl der verbrauchten Cubikcentimeter und dem bekannten Titer der Calciumphosphatlösung berechnet man, wieviel Phosphorsäureanhydrid (P_2O_5) in Grammen 1 Cc. der Uranlösung entspricht.

II. Analytische Methoden.

Von den analytischen Methoden, welche bei der Untersuchung der künstlichen Düngemittel und ihrer Rohmaterialien angewandt werden können, sollen hier nur die wichtigsten besprochen werden, d. h. insbesondere diejenigen, welche bei hinreichender Genauigkeit auch rasch ausgeführt werden können, und darum sowohl für analytische Laboratorien als für den Fabrikanten sich eignen.

Die analytischen Methoden und Operationen, welche hier nicht abgehandelt worden sind, sollen später im speciellen Theil bei den einzelnen Materialien beschrieben werden. Wir betrachten zuerst

A. Die Bestimmung der Phosphorsäure.

a. Gewichtsbestimmung.

§. 41. Für die gewichtsanalytische Bestimmung der Phosphorsäure sind ziemlich viel Methoden vorgeschlagen worden, doch giebt nur eine einzige wirklich zuverlässige Resultate, nämlich die Bestimmung als Ammoniummagnesiumphosphat, welches man schliesslich nach vorausgegangenem Glühen als Magnesiumpyrophosphat wiegt. Die Methode ist überall da anwendbar, wo man die Phosphorsäure in dreibasischem Zustand entweder frei oder an Alkalien gebunden in Lösung hat. Sie wird nach folgenden Regeln ausgeführt.

1. Man fälle die Phosphorsäure mittelst Magnesiumgemisches (§. 14) immer aus einer Lösung, welcher man soviel Ammoniakflüssigkeit zugesetzt hat, dass sie in 100 Cc. möglichst annähernd 2,5 Grm. H_3N enthält, — wir wollen sie der Kürze wegen immer 2,5 procentig nennen.

2. Man mache immer die Lösung zuerst ammoniakalisch und füge dann das Magnesiumgemisch hinzu.

3. Man fälle nie aus einer warmen oder gar heissen Lösung (um das Ausfallen basischer Magnesiumverbindungen zu verhindern), sondern lasse die zu fällende Flüssigkeit immer erst auf die gewöhnliche Zimmertemperatur abkühlen*).

4. Für die Fällung von je 0,1 Grm. P_2O_5 wende man 10 Cc. Magnesiumgemisch an (nicht mehr, da diese Menge ohnehin zum Ausfällen der doppelten Phosphorsäuremenge hinreicht).

5. Zur Abscheidung des Ammoniummagnesiumphosphats lasse man drei Stunden (oder länger) stehen**), filtrire dann ab, und bringe den Niederschlag mittelst einer kleinen Federfahne oder eines über einen Glasstab gezogenen Stückchens Gummischlauch unter Nachspülen mit Ammoniakwasser (§. 9) von 2,5 Proc. vollständig auf das Filter.

6. Man wasche den Magnesiumniederschlag so lange mit 2,5procentigem Ammoniak aus, bis einige Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit nach dem Uebersättigen mit Salpetersäure durch Silbernitrat nicht mehr getrübt werden.

7. Den getrockneten Niederschlag bringe man möglichst vollständig vom Filter in einen Platintiegel, erhitze anfangs mit kleiner Flamme bei aufgelegtem Deckel und steigere die Temperatur allmählig bis zur Rothgluth, verbrenne dann das Filter an einer Platinspirale oder auch auf dem Tiegeldeckel, bringe die Asche ebenfalls in den Tigel und erhalte das Ganze zuletzt etwa 10 Minuten bei heller Rothgluth. Man lässt im Exsiccator erkalten und wiegt.

*) In einem kürzlich erschienenen Werkchen von Dr. A. Rümpfer (Berlin, bei Wiegandt, Hempel und Parey) findet man geradezu die Vorschrift, vor dem Fällen mit Magnesiumgemisch bis fast zum Kochen zu erwärmen. Verfasser kann dieses Verfahren nach den von ihm gemachten Erfahrungen nicht empfehlen. Vergl. auch Brunner, Ztschr. für analyt. Chem. XI, 30.

**) Ein dreistündiges Stehen genügt bei den hier in Frage kommenden Bestimmungen, vorausgesetzt, dass es sich nicht nur um sehr geringe Phosphorsäuremengen handelt, selbst für ein Flüssigkeitsquantum von 500 Cc., wenn man nur dafür Sorge getragen hat, dass das oben erwähnte Verhältniss in Bezug auf den Ammoniakgehalt vorhanden ist. Directe vom Verfasser in dieser Richtung angestellte Versuche ergaben, z. B.:

50 Cc. einer Calciumphosphatlösung, nach den Ausfällen des Kalks auf 500 Cc. à 2,5 Proc. H_3N gebracht, im Mittel zweier Analysen

nach dreistündigem Stehen: 0,2399 Grm. $Mg_2P_2O_7$;

nach zwölfstündigem Stehen: 0,2395 Grm. „

Eine Lösung von Knochenkohle, aus 500 Cc. gefällt, lieferte, nach 3 Stunden filtrirt: 34,82 Proc. P_2O_5 ; nach 20 Stunden: 34,73 Proc.

Aus dem gefundenen Magnesiumpyrophosphat abzüglich der Filterasche erhält man durch Multiplication mit 0,64 die Phosphorsäure (P_2O_5).

In den seltensten Fällen sind jedoch die Phosphorsäurelösungen sofort zur Fällung mit Magnesiumgemisch geeignet, sondern müssen in der Regel erst von Kalk, oft auch noch von Eisen (und Thonerde) befreit werden. Für diese Fälle kommen die beiden folgenden Methoden in Anwendung.

1. Die Molybdänmethode.

§. 42. Dieselbe ist anwendbar in allen Fällen, in welchen man es mit der gewöhnlichen Phosphorsäure in dreibasischem Zustand zu thun hat, auch bei Gegenwart von viel Eisen, Thonerde, alkalischen Erden, schwefelsauren Salzen, freier Salpetersäure und Schwefelsäure*), und diese allgemeine Anwendbarkeit verleiht gerade dieser Methode ihren hohen Werth. Dieselbe giebt zugleich bei verhältnissmässig rascher Ausführbarkeit so zuverlässige und übereinstimmende Resultate, dass sie in allen Fällen, wo die Phosphorsäure nicht in freiem Zustande oder nur an Alkalien gebunden ist, am meisten zu empfehlen ist und dann als eigentliche Normalmethode hingestellt zu werden verdient.

Ausführung. Man setzt zu der die Phosphorsäure enthaltenden Flüssigkeit, deren Volumen 25 bis 100 Cc. betrage und welche nicht über 0,2 Grm. P_2O_5 enthalten soll, am besten in salpetersaurer Lösung — wo man keine solche hat, stellt man dieselbe zweckentsprechend her — in einem Becherglas soviel Ammoniummolybdat (§. 25), dass auf je 0,1 Grm. P_2O_5 100 Cc. der Molybdänlösung kommen, lässt an einem 40 bis 50° warmen Ort 4 Stunden (oder länger) stehen, filtrirt ab, spült den Niederschlag mit Molybdänwaschflüssigkeit (§. 25) auf das Filter, spült das Becherglas wiederholt damit aus und wäscht vollständig aus, d. h. bis die vom Niederschlag ablaufende Waschflüssigkeit mit überschüssigem Ammoniak sich nicht mehr trübt**). Den Niederschlag löst man hierauf auf dem Filter mit 2,5 procentigem

*) Nicht anwendbar bei Gegenwart von Weinsäure, Citronsäure und ähnlich wirkenden organischen Substanzen, viel freier Salzsäure sowie grossen Mengen von Ammoniumchlorid, oxalsaurem und citrinsaurem Ammonium.

**) Nach E. Richters (Zeitschr. f. anal. Chem. 10, 471) kann man sich zum Auswaschen der Molybdänsäureniederschläge auch einer Lösung von Ammoniumnitrat bedienen, welche im Liter 150 Grm. $H_4N.NO_3$ enthält.

Ammoniak, bringt auch das an den Wandungen des Becherglases noch Haftende in Lösung und spült es auf das Filter, wäscht ebenfalls mit 2,5 procentigem Ammoniak gut nach und verdünnt schliesslich damit die Flüssigkeit auf etwa 150 Cc. Die so erhaltene Lösung ist sofort zum Fällen mit Magnesiumgemisch geeignet und hat man dann nur nach den §. 41 angegebenen Regeln weiter zu verfahren. Es ist räthlich, das schliesslich erhaltene Magnesiumpyrophosphat über dem Gebläse zu glühen, um etwa niedergefallene Spuren von Molybdänsäure zu verflüchtigen *).

Enthielt die Phosphorsäurelösung Kieselsäure, so ist dieselbe vor dem Zusatz der Molybdänsäurelösung durch Abdampfen auf dem Wasserbade zur Trockne, bis keine saure Dämpfe mehr entweichen, Wiederaufnehmen mit Salpetersäure und Filtriren zu entfernen. Um hierbei das zeitraubende Auswaschen zu umgehen, nimmt man eine doppelt so grosse Menge als man zur Phosphorsäurebestimmung zu verwenden gedenkt, in Arbeit, füllt nach Abscheidung der Kieselsäure sammt dieser letzteren wieder auf das frühere Volumen auf, filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter und misst die Hälfte zur Analyse ab.

Bei den in analytischen Laboratorien sehr häufig wiederkehrenden Bestimmungen mittelst Molybdänsäure und dem beträchtlichen Verbrauch an letzterer zu jeder einzelnen derselben, ist man öfter genöthigt, die molybdänsäurehaltigen Flüssigkeiten, die man erstens in den Filtraten von den Molybdänsäureniederschlägen und zweitens in denjenigen von den Magnesiumniederschlägen wiedererhält, wieder aufzubereiten. Dies geschieht zweckmässig auf folgende Weise.

Man fällt die molybdänsäurehaltige Flüssigkeit, die überschüssige Salpetersäure enthalten muss, durch eine hinreichende Menge Natriumphosphat (oder auch durch zeitweiliges Zufügen der abfallenden salpetersauern Phosphorsäurelösungen) und lässt 24 Stunden an einem mässig warmen Ort stehen. Man wäscht den Niederschlag durch Decantiren mit Wasser aus, bis die überstehende Flüssigkeit anfängt sich milchig zu trüben, trocknet den Niederschlag im Wasserbad, wiegt ihn und löst in 3 Thln. Ammoniak von 0,96 specif. Gew. Andererseits löst man die vierfache Gewichtsmenge der vorhandenen Phosphorsäure (den Gehalt des gelben Niederschlags an P_2O_5 zu 3,1 Proc. angenommen) an krystallisirtem Magnesiumchlorid in Wasser auf, und fällt mit dieser Lösung die Phosphorsäure aus. Nach dem Absetzen des Niederschlags decantirt man durch ein Faltenfilter, wäscht den Niederschlag ein Paar mal mit Ammoniakwasser (§. 9) durch Decantation aus, indem man durch dasselbe Faltenfilter giesst und dampft die vereinigten Flüssigkeiten zur Krystallisation ein. Durch wiederholtes Abdampfen gewinnt man eine zweite Portion Ammoniummolybdat; die Mutterlauge giebt man wieder in

*) Abesser, Jani und Märcker, Ztschr. f. analyt. Chem. XII, 254.

die Rückstände. Ebenso wird der molybdänsäurehaltige Magnesiumniederschlag nach dem Auflösen in Salpetersäure wieder mit den Rückstandsflüssigkeiten vereinigt. Das erhaltene Ammoniummolybdat breitet man, nach dem Abtropfen, auf einer Glasplatte aus und lässt es an der Luft vollständig austrocknen oder man trocknet im Wasserbade. Im letzteren Fall muss man beim Wiederauflösen in Wasser Ammoniak zusetzen, um vollständige Lösung zu erzielen.

Die obige Aufbereitungsweise ist im Wesentlichen die von Muck^{*)} angegebene. Andere Methoden sind noch von Fresenius^{**)}, Maschke^{***)}, Reichardt^{†)} und Birner^{††)} angegeben worden, doch sind dieselben sämtlich umständlicher als das Muck'sche Verfahren.

2. Zweite Gewichtsmethode.

§. 43. Diese Methode ist immer anwendbar, wenn die Phosphorsäure vorzugsweise an Kalk gebunden ist, auch bei Gegenwart von (nicht zu viel) Eisen (und Thonerde), nicht bei Gegenwart von grösseren Mengen schwefelsaurer Salze, in welchem Fall man zu hohe Resultate erhält.

Ausführung. Zu der abgemessenen sauren Phosphatlösung setzt man Ammoniak hinzu bis zur Entstehung eines Niederschlags, und hierauf Essigsäure, bis die entstandene Trübung sich nicht mehr vermindert. Man lässt zur Abscheidung des basischen Eisenphosphats stehen ohne zu erwärmen, um nicht gleichzeitig Calciumphosphat auszuscheiden^{†††)}, filtrirt die geklärte Flüssigkeit und wäscht den Niederschlag 5 bis 6 mal mit siedendem Wasser aus. Das Filtrat sammt Waschwasser versetzt man mit hinreichend Ammoniumoxalat (§. 24), kocht auf, lässt absetzen und prüft, ob die Fällung vollständig war, d. h. ob in der geklärten Flüssigkeit ein Tropfen Ammoniumoxalat noch eine Trübung erzeugt, filtrirt die heisse Flüssigkeit alsbald ab und wäscht mit heissem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Das Filtrat lässt man abkühlen, setzt soviel Ammoniak hinzu, dass die Lösung 2,5 procentig wird und fällt mit Magnesiumgemisch. Nach

^{*)} Zeitschr. f. analyt. Chem. VIII, 377.

^{**)} Ebenda X, 204.

^{***)} Ebenda XII, 380.

^{†)} Ebenda XIII, 169.

^{††)} Landw. Vers. Stat. XIV, 449.

^{†††)} Geringe Mengen von Calciumphosphat fallen ohnehin immer mit nieder, doch fällt dieser Fehler bei der verhältnissmässig kleinen Phosphorsäuremenge, die als Eisenphosphat bestimmt wird, nicht ins Gewicht.

§. 44.] Zweite Gewichtsmethode. Uran-Titrirmethode. 21

dreistündigem oder längerem Stehen filtrirt man ab und verfährt weiter wie in §. 41 angegeben. Die Phosphorsäure berechnet sich a. aus dem geglühten Eisenphosphat durch Multiplication mit 0,47 plus b., der aus dem Magnesiumpyrophosphat berechneten Menge.

Enthielt die Lösung Kieselsäure, so ist dieselbe ebenfalls, wie in §. 42 angegeben, vorher abzuscheiden.

Bei sorgfältiger Ausführung giebt die Methode Zahlen, welche mit der Molybdänmethode befriedigend übereinstimmen, und dürfte eine früher vom Verfasser ausgesprochene gegentheilige Ansicht darauf zurückzuführen sein, dass in Folge von Anwendung des aus Magnesiumsulfat bereiteten Magnesiumgemisches etwas zu hohe Zahlen erhalten wurden. Wegen rascher Ausführbarkeit empfiehlt sich das Verfahren besonders dann, wenn kein Eisen vorhanden ist, so dass man nach dem Zusatz von Ammoniak und Essigsäure sogleich zum Fällen des Kalkes schreiten kann.

b. Die Uran-Titrirmethode.

§. 44. α . Nach zahlreichen Versuchen des Verfassers giebt die Uranmethode wirklich zuverlässige und mit der Gewichtsanalyse übereinstimmende Resultate nur dann, wenn die an Eisen gebundene Phosphorsäuremenge höchstens 1 Proc. beträgt. Bei höherem Eisengehalt sollte sie wenigstens der Analytiker (nach dessen Befund Geschäfte abgeschlossen werden) immer durch die Gewichtsanalyse ersetzen. Befriedigende Resultate erhält man daher mittelst der Uranmethode nur bei reinen Knochenpräparaten (Knochenmehl und reiner Knochenkohle) bei den eisenarmen Guanosorten und bei allen Superphosphaten, dafern es sich nur um Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure handelt. Die Lösungen der Superphosphate lassen sich sehr oft direct mit Uranacetat titriren, dann nämlich, wenn dieselben, mit $\frac{1}{4}$ Volumen Natriumacetat (§. 22) versetzt, gar keine oder nur eine geringe Trübung geben. Man verwendet dann zum Titriren immer 50 Cc. der Superphosphatlösung von passender Concentration, die man mit 10 Cc. Natriumacetat versetzt, und verfährt genau wie in §. 40 beschrieben worden ist. Trübt sich die Lösung auf Zusatz von Natriumacetat durch Ausscheidung von Eisenphosphat stärker, so muss letzteres ausgeschieden und gewichtsanalytisch bestimmt werden, während das Filtrat titirt wird. Das Nähere hierüber siehe unter Superphosphate.

β . Hat man dagegen Rohphosphate (oder Superphosphate)

durch Behandeln mit Säure in Lösung gebracht, so muss fast immer erst eine Abscheidung des Eisenphosphats stattfinden. Hierbei verfährt man zweckmässig in folgender Weise. 100 Cc. der Phosphorsäurelösung von passender Concentration werden in einer Massflasche von 200 Cc. Inhalt abgemessen, mit Natronlauge (§. 8) versetzt, bis eine bleibende Trübung entsteht und hierauf tropfenweise Salpetersäure zugefügt, bis sich die Flüssigkeit wieder geklärt hat. (Auf diese Weise erhält man eine Lösung mit nur sehr wenig überschüssiger Säure von möglichst gleicher Beschaffenheit wie die Calciumphosphatlösung, welche zur Titerstellung diene.) Man fügt nun 50 Cc. Natriumacetatlösung zu, füllt auf 200 Cc. auf, verschliesst mit einem Kork, schüttelt um und lässt zur Abscheidung des Eisenphosphats stehen. Wir wollen eine so präparirte Flüssigkeit immer „halbstarke Lösung“ nennen. Nachdem sich die Flüssigkeit geklärt hat, filtrirt man durch ein trocknes Filter und hält hierbei den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt. Wenn die ganze Flüssigkeit das Filter passirt hat, stellt man das Filtrat bei Seite, spült den Niederschlag mit heissem Wasser vollends auf das Filter und wäscht 3 bis 4 mal mit siedendem Wasser aus (nicht öfter, da der Niederschlag in Wasser nicht ganz unlöslich ist). Den getrockneten Niederschlag entfernt man möglichst vom Filter, verbrennt dieses für sich und glüht im Platintiegel. Durch Multiplication des gefundenen Gewichts mit 0,47 erhält man die in 100 Cc. enthalten gewesene Phosphorsäure (P_2O_5). Vom Filtrat titrirt man erst 10 Cc. mit Uranacetat vor und verwendet dann 50 Cc. = 25 Cc. ursprüngliche Lösung zur eigentlichen Bestimmung. Durch Addition der auf beide Weisen gefundenen Phosphorsäure erhält man deren Gesammtmenge.

Enthielt die Phosphorsäurelösung kein Eisen, so kann man entweder, nachdem die Flüssigkeit durch Salpetersäure wieder geklärt wurde, ebenfalls sogleich 50 Cc. Natriumacetat zufügen und zur Marke auffüllen, oder aber, was noch vorzuziehen sein möchte, mit Wasser auffüllen und 50 Cc. + 10 Cc. Natriumacetat titriren.

Um die beim Titriren der Phosphorsäure abfallenden Uranrückstände wieder aufzubereiten, verfährt man nach Reichardt*) in folgender Weise. Die Rückstände werden durch Erhitzen mit concentrirter, roher Salzsäure gelöst, wobei man durch Zusatz von wenig Kaliumchlorat oder von Salpetersäure etwa vorhandenes Eisenoxydul in Oxyd überführen kann. Das etwas verdünnte Filtrat wird dann erwärmt und so lange Soda zugefügt, bis eine klare Lösung erzielt wird, in welcher die geringen Mengen

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. XIII, 310.

abgeschiedenen Eisenoxyds u. s. w. schweben. Man filtrirt abermals und fügt Magnesiumgemisch (§. 14) hinzu; in der Regel ist ein Zusatz von noch etwas Ammoniumchlorid zur Klärung der Flüssigkeit zweckmässig. Nach dem Absetzen des Ammoniummagnesiumphosphats filtrirt man ab, prüft ob alle Phosphorsäure ausgefällt ist (— Natriumphosphatlösung muss eine deutliche Trübung erzeugen —) und säuert das Filtrat mit Salzsäure an. Durch längeres Erwärmen wird alle Kohlensäure entfernt und das Uran zuletzt aus der noch warmen Flüssigkeit durch Zufügen von Ammoniak bis zum schwachen Ueberschuss gefällt. Das Uranhydroxyd lässt sich leicht auswaschen, zuletzt unter Zusatz von etwas Salmiak, und kann sofort wieder in Essigsäure gelöst werden.

B. Bestimmung des Stickstoffs.

§. 45. Obwohl die gasvolumetrische Bestimmung des Stickstoffs (nach Dumas) als die genaueste und so zu sagen Normalmethode gilt, so verweise ich doch in Betreff des Näheren darüber auf die grösseren analytischen Werke von Fresenius und Rose, da dieselbe schon für analytische Laboratorien und noch mehr für den Techniker und Fabrikanten zu umständlich und zeitraubend ist, übrigens aber durch andere, durchaus brauchbare und zuverlässige Bestimmungsweisen ersetzt werden kann. Welche von diesen Methoden zu wählen sei, hängt besonders davon ab, ob der Stickstoff in organischer Form oder in Form von Ammoniak oder endlich als Salpetersäure zur Untersuchung vorliegt. Im ersten Falle wendet man immer die Verbrennung mit Natronkalk nach Varrentrapp und Will an; im zweiten führt diese Methode zwar ebenfalls zum Ziel, doch ist hier der Austreibung des Ammoniaks auf nassem Wege mittelst Kalkmilch der Vorzug zu geben. In Betreff des dritten verweise ich, da man es dann ausschliesslich mit Salpeter zu thun hat, auf den Artikel Chilisalpeter.

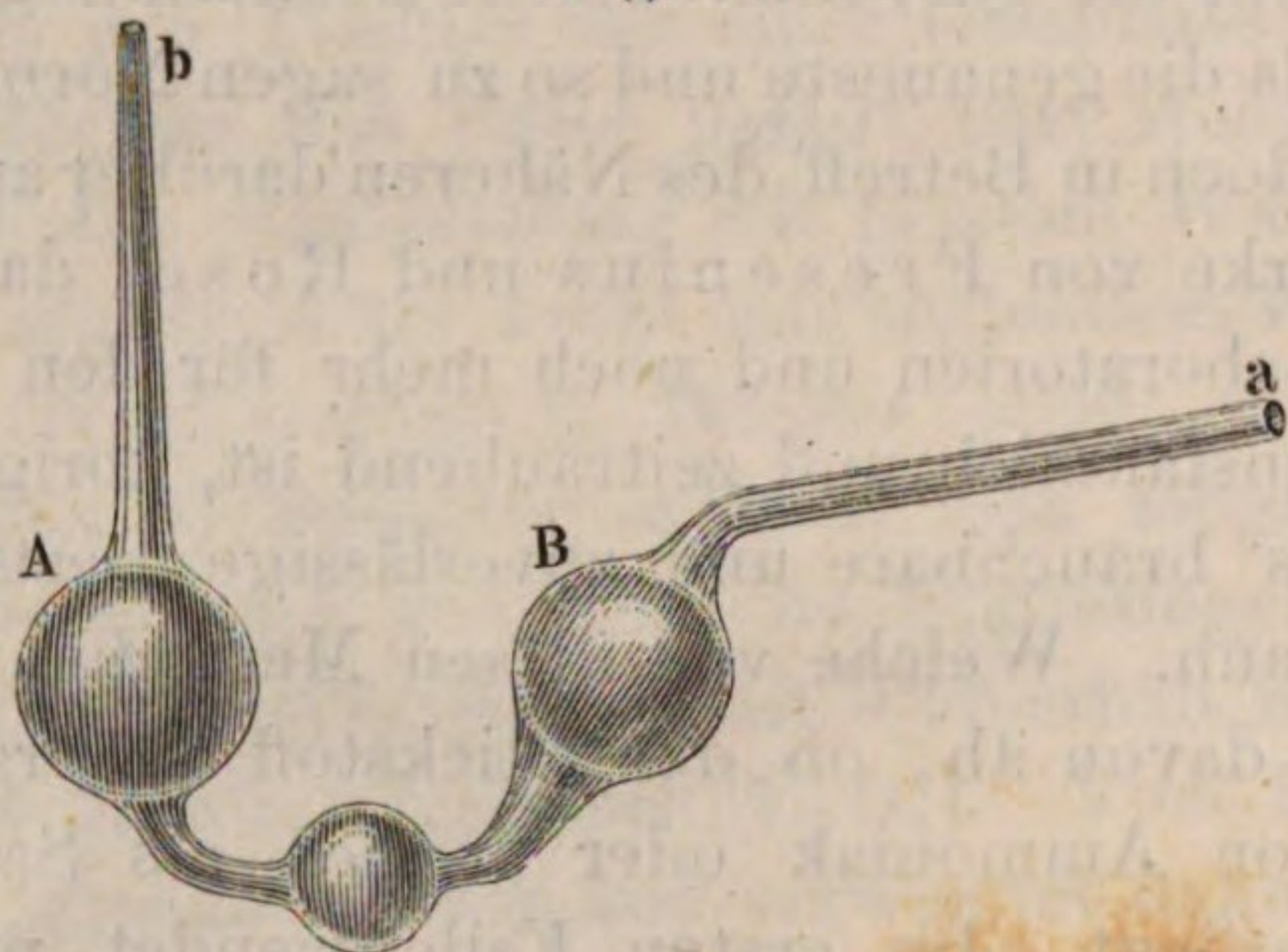
a. Bestimmung des Stickstoffs nach Varrentrapp und Will.

§. 46. *Ausführung.* Man wiegt je nach dem vermutheten Stickstoffgehalt 0,7 bis 1,5 Grm. Substanz ab, füllt in den hinteren Theil einer etwa 40 cm. langen und 12 mm. (im Lichten) weiten Verbrennungsröhre mittelst eines erwärmten Trichters zuerst eine 4 bis 5 cm. lange Schicht Natronkalk (§. 11), mischt hierauf in

einem kleinen, ebenfalls erwärmten Porzellanmörser, indem man jedes heftige Aufdrücken vermeidet, die abgewogene Substanz mit soviel Natronkalk, dass das Volumen der Mischung eine weitere Schicht von etwa 22 cm. in der Röhre einnimmt, spült den Mischungsmörser mit etwas Natronkalk aus, bringt letzteren ebenfalls in die Röhre und füllt zuletzt noch soviel reinen Natronkalk nach, dass etwa 5 cm. der Röhre leer bleiben. Hierauf verschliesst man die Röhre mit einem lockeren (aus langen, weichen Fasern bestehenden) Asbestpfropfen, klopft sie zur Bildung eines Canals auf und verbindet sie mittelst eines Korks oder Kautschukstopfens mit einem Varrentrapp-Will'schen Kugelapparat, welchen man mit 20, resp. 25 Cc. titrirter Schwefelsäure gefüllt hat.

Ich ziehe die ursprüngliche Gestalt des Varrentrapp-Will'schen Apparats (s. beistehende Figur 2) den späteren Modificationen des-

Fig. 2.



selben vor, weil sich der Apparat in dieser Form bequem handhaben lässt und das leichte Zurückspritzen der Säure in die Verbrennungsröhre, welches man dem Apparat häufig zum Vorwurf gemacht hat (selbst beim Verbrennen mit Kohlen), bei den hier in Frage kommenden Substanzen immer vermieden wird, wenn man nur die Verbrennung richtig, d. h. stetig leitet, wenn man beachtet, dass die Röhren *a* und *b* rechtwinklich zu einander stehen und eher einen schwach spitzen, niemals einen stumpfen Winkel mit einander bilden und dass sowohl die Kugel *A* als die Birne *B* bequem 25 Cc. fassen. (Angenehm ist es auch, wenn die Röhre *b* eine so weite Ausflussspitze hat, dass man direct aus der Bürette die titrirte Säure einlaufen lassen kann, anstatt dieselbe aus einem zweiten Gefäss aufsaugen zu müssen).

Nachdem man durch Neigen des zusammengestellten Apparats die Säure möglichst in den hintern Theil der Vorlage gebracht hat,

überzeugt man sich durch das Constantbleiben des erzeugten Niveaus von dem luftdichten Schluss des Apparats, bringt ihn dann in einen Verbrennungsofen, so dass der leere Theil der Röhre noch herausieht, erhitzt zuerst die vordere von Substanz freie Natronkalkschicht zum Glühen und fährt stetig mit Erhitzen fort, so dass ununterbrochene Gasentwicklung stattfindet, bis die ganze Röhre rothglühend ist. Die Operation ist beendet, wenn die Gasentwicklung aufgehört hat, d. h. wenn die Mischung vollständig weiss gebrannt ist. In der Regel fängt dann die Flüssigkeit in der Vorlage alsbald an zurückzusteigen und gewährt es Beruhigung, dies so lange geschehen zu lassen, bis das Niveau im inneren Theil der communicirenden Röhren höher steht, als im äusseren, so dass man von dem luftdichten Schluss des Apparats während der ganzen Operation überzeugt sein kann. Hatte sich am Kork Wasser angesammelt, so treibt man dieses, indem man eine Spiritusflamme unter der Stelle hin- und herbewegt, in die Vorlage. Man kneipt alsdann die Spitze der Verbrennungsröhre ab, saugt das mehrfache Volumen der Röhre an Luft durch den Kugelapparat, entleert ihn in eine Porzellanschale, spült ihn 3 bis 4 mal mit Wasser nach und titrirt die freie Säure mit Natronlauge zurück. Zieht man von der 20 Cubikcentimetern Schwefelsäure entsprechenden Stickstoffmenge die der verbrauchten Natronlauge entsprechende Stickstoffmenge ab, so erhält man den Stickstoff der Substanz.

Man hat dieser Methode, wiewohl mit Unrecht, den Vorwurf gemacht*), dass dieselbe insbesondere bei der Bestimmung gewisser Proteïnsubstanzen (Fleisch, Blut, Albumin etc.) unrichtige und zwar beträchtlich zu niedrige Zahlen liefere; doch ist durch die übereinstimmenden Resultate von U. Kreussler**) und Abesser und Märcker***) bewiesen worden, dass bei Anwendung von reinem Natronkalk, der frei von Nitraten und Nitriten sein muss, bei richtigem Operiren, indem man nicht unnöthig lange Röhren benutzt und nicht zu lange und stark glüht, durchaus befriedigende Zahlen erhalten werden, sowie dass eine Bestimmung als Ammoniumplatinchlorid umgangen werden kann.

§. 47. Will man dennoch eine gewichtsanalytische Bestimmung des Stickstoffs vornehmen, so geschieht dies, indem man bei der Verbrennung anstatt der Schwefelsäure eine beliebige aber überschüssige Menge verdünnter Salzsäure vorlegt und nach geschehener

*) Seegen und Nowak, Archiv f. Physiol. Bd. VIII, S. 284.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. Bd. XII, S. 354.

***) Archiv f. Physiol. Bd. VIII, S. 195.

Absorption die salzsaure Flüssigkeit auf dem Wasserbade zur Trockne verdampft.

Ist der erhaltene Salmiak rein, so kann man den Stickstoff durch Trocknen des Salmiaks bei 100° bis zum constanten Gewicht bestimmen, indem man das gefundene Gewicht mit 0,2616 multiplicirt. Oft ist jedoch eine Filtration nothwendig und führt man dann besser das Ammoniak in Ammoniumplatinchlorid (Platinsalmiak) über, indem man auf dem Wasserbad in ammoniakfreier Atmosphäre mit 20 Cc. Platinchlorid (§. 17) zur Trockne verdampft, den Rückstand mit einer Mischung von 2 Vol. Alkohol und 1 Vol. Aether übergiesst, das Ammoniumplatinchlorid mittelst einer, mit obiger Mischung gefüllten Spritzflasche auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter bringt, auswäscht, wieder bei 100° trocknet und wiegt*). Durch Multiplication des gefundenen Gewichts mit 0,0627 findet man den Stickstoff.

Ist der erhaltene Platinsalmiak nicht rein, was man leicht an seinem Aussehen erkennt, so muss derselbe durch Glühen in metallisches Platin übergeführt und daraus der Stickstoff berechnet werden (99 Platin = 14 Stickstoff). Man bewerkstelligt dies, indem man den Niederschlag, im Filter eingewickelt, bei aufgelegtem Tiegeldeckel lange Zeit mässig erhitzt, darauf bei geöffnetem Deckel und schief gelegtem Tiegel die Filterkohle bei allmählig gesteigerter Hitze verbrennt.

Die Methode giebt nur dann gute Resultate, wenn die angegebenen Regeln von Anfang bis zu Ende genau eingehalten werden. Auch ist es nothwendig, ganz reines, namentlich von Salpetersäure und salpetriger Säure völlig freies Platinchlorid anzuwenden, da sonst beim Eindampfen Ammoniak zersetzt wird. Sehr kleine Mengen von Platinsalmiak sammelt man besser auf einem nicht gewogenen Filter und verwandelt sie sofort in metallisches Platin.

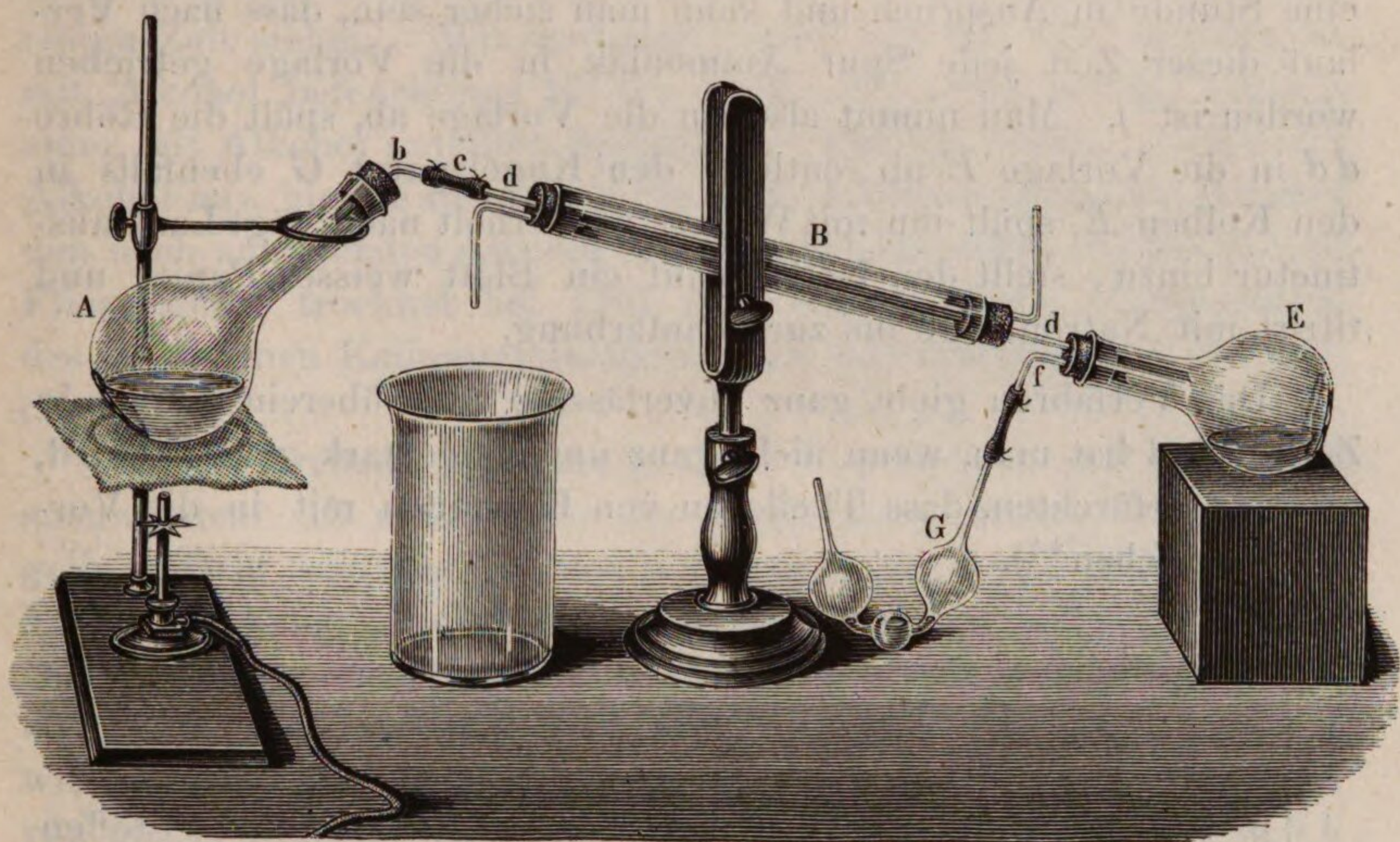
Man erhält auch gute Resultate, wenn man in dem bis zum constanten Gewicht getrockneten Salmiak das Chlor bestimmt (was durch Titriren mit Silbernitrat geschehen kann) und daraus die äquivalente Stickstoffmenge berechnet. Da aber auch diese Methode mehr nur zur Controle dient, so verweise ich in Betreff des Näheren auf Fresenius, Anleitung zur quantitativen Analyse, 6. Aufl. S. 467.

*) Zum Wiegen der getrockneten Filter bedient man sich zweier gut auf einander geschliffener Uhrgläser, die durch eine starke Klemme fest zusammengehalten werden.

b. Bestimmung des Stickstoffs in Form von Ammoniak.

§. 48. Liegt der Stickstoff in Form von Ammoniak zur Untersuchung vor, so bedient man sich vortheilhaft des in Fig. 3 abgebildeten

Fig. 3.



Apparates. Der Kolben *A*, welcher 500 bis 600 Cc. fassen muss und nicht zu kurzhalsig sein darf, ruht in schräger Stellung auf einem Drahtnetz und ist mittelst eines durchbohrten Kautschukstopfens mit dem stumpfwinklig gebogenen, etwa 5 mm weiten Glasrohr *b* und dieses wieder bei *c* mit der gleich weiten, durch das Kühlrohr *B* gehenden Röhre *dd* verbunden. Letztere mündet in die Vorlage *E*, welche mittelst eines doppelt durchbohrten Kautschukstopfens auf der Röhre *dd* befestigt ist und durch das rechtwinklig gebogene Rohr *f* mit dem Will-Varrentrapp'schen Kugelapparat *G* communicirt. Letzterer hat den Zweck, die letzten etwa in *E* nicht absorbirten Spuren von Ammoniak zurückzuhalten.

Ausführung. Man misst in die Vorlage *E* 20 Cc. und in den Will'schen Kugelapparat 5 Cc. titrirte Schwefelsäure ab und legt beide, wie aus der Figur ersichtlich, an, bringt hierauf 0,5 bis 1 Grm. der ammoniakhaltigen Substanz resp. 25 bis 50 Cc. einer dem entsprechenden Lösung derselben in den Kolben *A*, fügt etwa 50 Cc.

Kalkmilch (§. 10) hinzu und verbindet den Kolben sogleich mit der Röhre *b*. Durch Auflegen der Hände auf die Vorlage *E* treibt man einige Luftblasen aus und überzeugt sich, nach dem Zurücksteigen der Säure in *G*, durch Constantbleiben des Niveaus von dem luftdichten Schluss des Apparates. Man erwärmt jetzt die Flüssigkeit in *A* bis zum Sieden, bringt die Kühlvorrichtung in Gang und destillirt bis auf einen kleinen Rest ab. Diese Operation nimmt etwa eine Stunde in Anspruch und kann man sicher sein, dass nach Verlauf dieser Zeit jede Spur Ammoniak in die Vorlage getrieben worden ist*). Man nimmt alsdann die Vorlage ab, spült die Röhre *dd* in die Vorlage *E* ab, entleert den Kugelaparat *G* ebenfalls in den Kolben *E*, spült ihn mit Wasser wiederholt nach, fügt Lackmustrinctur hinzu, stellt den Kolben auf ein Blatt weisses Papier und titrirt mit Natronlauge bis zur Blaufärbung.

Das Verfahren giebt ganz zuverlässige und übereinstimmende Zahlen und hat man, wenn nicht ganz unmässig stark gekocht wird, nicht zu befürchten, dass Theilchen von Kalkmilch mit in die Vorlage übergehen**).

C. Bestimmung des Kalis.

§. 49. Das Kali wird bei den hier in Frage kommenden Stoffen stets als Kaliumplatinchlorid bestimmt. Die Methode ist anwendbar bei Gegenwart von Baryum-, Calcium-, Magnesium- und Natriumverbindungen (mit denen, wie Stohmann*** gezeigt hat, das Platinchlorid lösliche Doppelverbindungen giebt) und setzt nur voraus, dass das Kalium als Chlorverbindung vorhanden ist, und keine irgend erheblichen Mengen von Schwefelsäure zugegen sind.

*) Wollte man sich dennoch jederzeit den Beweiss davon verschaffen, so hat man nur nöthig, auf den Entwicklungskolben *A* einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen aufzusetzen, durch dessen zweite Oeffnung ein Glasröhrchen eingefügt ist, das man mit einem Stück Kautschukschlauch verbindet und mittelst eines Quetschhahns verschliesst. Indem man nun durch ein geringes Oeffnen des Quetschhahns während die Flüssigkeit noch siedet, die Wasserdämpfe auf geröthetes Lackmuspapier strömen lässt, überzeugt man sich durch dessen Unverändertbleiben von der Abwesenheit des Ammoniaks.

**) Die Trübungen, welche man bisweilen in der Vorlage wahrnimmt, rühren nicht von Kalkmilch, sondern von den Kautschukverbindungen her und alteriren das Resultat nicht.

***) Landw. Vers.-Stat. VIII, 404.

*Ausführung**). Man misst eine einem Gramm Substanz entsprechende Menge der Kaliumlösung in eine Porzellanschale ab, fügt 20 Cc. Platinchlorid (§. 17) hinzu, mischt und verdampft in ammoniakfreier Atmosphäre auf dem Wasserbad zur Trockne. Man befeuchtet mit einigen Tropfen Wasser, kühlt die Schale durch Eintauchen in kaltes Wasser ab, fügt einige Cubikcentimeter Alkohol (§. 2) hinzu, zertheilt alles gut mit dem Glasstab (um die Platindoppelsalze des Natriums, Baryums, Calciums und Magnesiums vollständig in Lösung zu bringen), fügt mehr Alkohol zu, mischt und lässt einige Zeit stehen. Man decantirt durch ein bei 110° gewogenes, mit Alkohol befeuchtetes Filter, bringt den Niederschlag mittelst einer mit Alkohol gefüllten Spritzflasche auf das Filter, wäscht mit Alkohol aus, bis die ablaufende Flüssigkeit farblos erscheint, entfernt den noch anhaftenden Alkohol durch sanftes Drücken des Filters mit Fliesspapier, trocknet bei 110° und wiegt. Durch Multiplication des gefundenen Kaliumplatinchlorids mit 0,193 erhält man das Kali (K_2O).

Es ist durchaus nothwendig, einen Ueberschuss an Platinchlorid anzuwenden. Es muss daher der Abdampfungsrückstand stets tief gelb gefärbt sein und ebenso muss der zugefügte Alkohol diese Farbe annehmen. Erhält man dagegen einen nur hellgelben Rückstand, welcher an den Rändern weissliche Punkte eingelagert enthält, so ist dies ein Zeichen, dass zu wenig Platinchlorid zugefügt wurde (ein Fall der jedoch bei Zusatz von 20 Cc. Platinchlorid von obiger Concentration nicht zu befürchten ist). — Ein Abdampfen zur Trockne ist empfehlenswerth, um geringe Mengen freier Säure, die das Platinchlorid noch besitzen kann, und welche auch in Folge analytischer Operationen noch vorhanden sein können, zu entfernen. Eine Reduction des Platinchlorids hierbei ist nicht zu befürchten, da diese erst bei 200° eintritt. Das Befeuchten des Abdampfrückstandes mit wenig Wasser und rasche Abkühlen hat den Zweck, dem vorhandenen Natriumplatinchlorid das Krystallwasser wiederzugeben, um es leichter löslich zu machen.

Für die Wiedergewinnung der Platinrückstände ist von Th. Knösel**) eine sehr einfache und zweckmässige Methode angegeben worden, welche Verfasser gern benutzt und der Ueberführung in Platinsalmiak resp. Reduction im Wasserstoffstrom vorzieht. Dieselbe besteht darin, dass

*) Dieselbe geschieht im Wesentlichen nach der in den Stassfurter Kalisalzfabriken üblichen Methode, beschrieben von G. Krause, Zeitschr. für analyt. Chem. XIV, 184.

**) Zeitschr. f. analyt. Chem. XIII, 51.

man die Niederschläge in einer Porzellanschale durch Erwärmen mit Natronlauge (oder Sodalösung) in Lösung bringt und allmählig die alkoholischen Filtrate zugiebt. Das hierbei reducirte Platin setzt sich schwammig leicht zu Boden; die Reduction ist beendet, wenn die überstehende Flüssigkeit fast farblos erscheint. (Ganz farblos wird sie nie, sondern sie bleibt durch sich bildende organische Substanzen schwach gelb gefärbt, enthält aber nur noch Spuren von Platin.) Man wäscht durch Decantiren aus, bis zum Verschwinden der alkalischen Reaction, kocht das Platin mit Salzsäure aus, um die fremden noch beigemengten Metalle zu entfernen, wäscht zuerst wieder durch Decantation, zuletzt auf dem Filter mit heissem Wasser aus, bis durch Silbernitrat keine Trübung mehr entsteht, trocknet und glüht. Das so erhaltene Platin ist zum Wiedergebrauch fertig und kann direct wieder, wie in §. 17 angegeben, in Platinchlorid verwandelt werden.

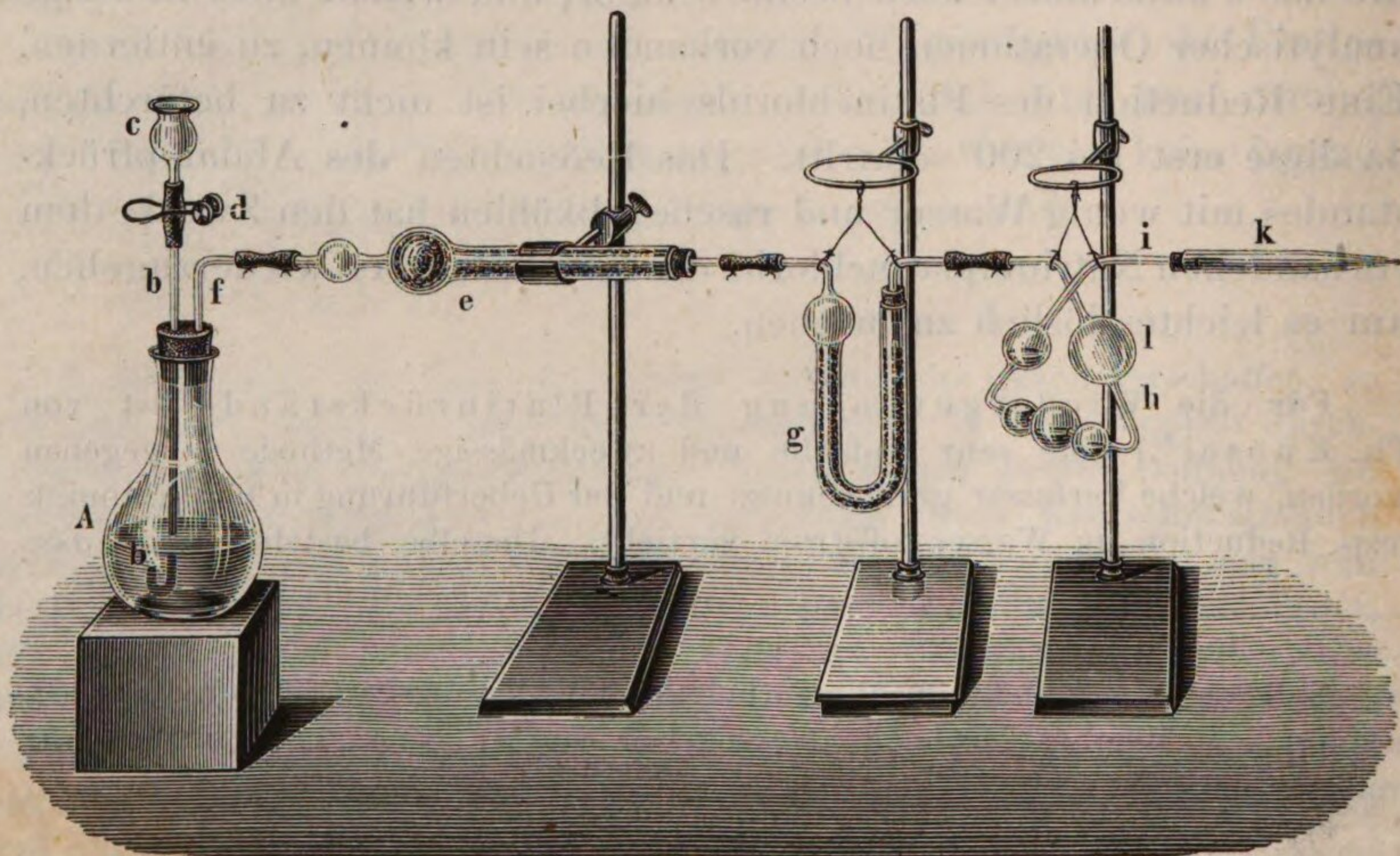
D. Bestimmung der Kohlensäure.

Da die Bestimmung der Kohlensäure in den für die Fabrikation der künstlichen Düngmittel dienenden Rohmaterialien eine sehr häufig wiederkehrende Operation ist, so mögen hier diejenigen Appaarte zur Kohlensäurebestimmung, welche fast gleich gut ihren Zweck erfüllen, und ihre Handhabung beschrieben werden.

1. Apparat nach Kolbe (modificirt).

§ 50. A (s. Fig. 4) ist eine etwa 300 Cc. fassende Kochflasche, in welche durch einen doppelt durchbohrten Kautschukstopfen die

Fig. 4.



unten umgebogene Röhre *bb* führt. Letztere ist mit dem kurzen Trichterrohr *c* verbunden, welches durch den Quetschhahn *d* abgesperrt werden kann. Aus dem Kolben *A* führt das Entbindungsrohr *f* in die beiden Chlorcalciumröhren *e* und *g*, die ihrerseits wieder mit dem Liebig'schen Kugelapparat *h* verbunden sind. An dem Kugelapparat ist bei *i* noch ein kleines Chlorcalciumrohr *k* angebracht, welches den Zweck hat, dass beim Durchsaugen von Luft durch den Apparat aus dem Kugelapparat entweichende geringe Wassermengen zurückgehalten werden.

Für den Gebrauch wiegt man je nach dem vermutheten Kohlensäuregehalt 1 bis 5 Grm. Substanz in die Kochflasche *A* ab, fügt etwas Wasser hinzu, füllt den Kugelapparat, dessen gesammte Füllung in der Kugel *l* Platz haben muss, mit concentrirter Natronlauge, wiegt ihn sammt dem daraufsitzenen Röhrchen *k* und stellt den Apparat zusammen, wie die Figur es zeigt. Der Quetschhahn *d* ist geschlossen; man saugt jetzt mittelst eines Kautschukschlauches Luft aus *k*, lässt die Flüssigkeit im Kugelapparat langsam zurücksteigen und überzeugt sich durch Constantbleiben des Niveaus von dem luftdichten Schluss des Apparats. Hierauf füllt man die Trichterröhre *c* mit Salzsäure, lässt durch Oeffnen des Quetschhahns eine kleine Portion Säure nach *A* fließen und setzt dies successive fort, bis fast alle Säure sich in *A* befindet und nur noch ein Theil der Röhre *bb* damit gefüllt ist. Die letzten Reste der noch in *A* befindlichen Kohlensäure treibt man durch Erhitzen des Kolbens bis zum beginnenden Sieden aus, lässt durch den Trichter wiederholt heisses Wasser nach *A* laufen, öffnet den Quetschhahn und saugt einige Zeit Luft durch den Apparat, wobei man zu beachten hat, dass nicht durch plötzliches Zurückspritzen der Natronlauge nach *g* die Analyse verloren geht. Die Gewichtszunahme des Kugelapparats sammt Röhrchen giebt direct die vorhandene Kohlensäure an.

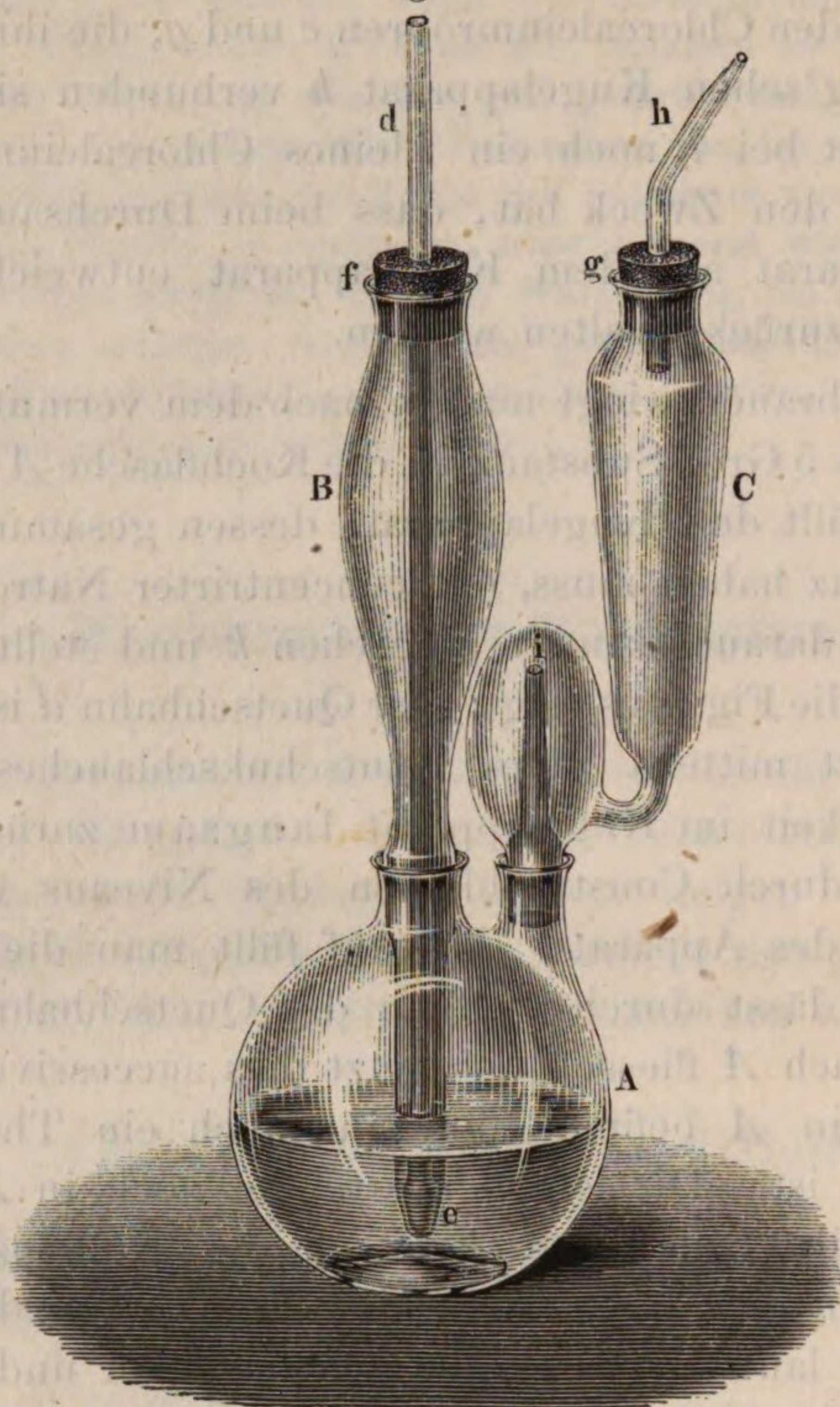
Hat man den Apparat ein- für allemal zusammengestellt, so lässt sich die Bestimmung rasch ausführen und giebt gute Resultate, höchstens kann man es derselben zum Vorwurf machen, dass die Chlorcalciumröhren (insbesondere die Röhre *e*) öfter erneuert und der Kugelapparat öfter mit frischer Natronlauge gefüllt werden müssen.

2. Apparat nach Geissler.

§. 51. *A* (s. Fig. 5 a. f. S.) ist ein doppelt tubulirtes Kölbchen, in dessen einen Hals das trichterförmige Gefäss *B*, in dessen anderen das

Waschgefäß *C* luftdicht eingeschliffen ist. Ebenso ist das an beiden Enden offene Glasrohr *de* bei *e* wasserdicht in *B* eingeschliffen;

Fig. 5.



der verschiebbare kleine Kautschukstopfen *f* muss luftdicht auf *B*, ebenso der Kork *g* und das offene Röhrchen *h* luftdicht in *g* auf *C* schliessen. *A* und *C* communiciren durch das Röhrchen *i*. Je nach der vermutheten Kohlensäuremenge bringt man 1 bis 5 Grm. Substanz in das Zersetzungsgefäß *A* und fügt etwas Wasser hinzu. Das Gefäß *C* füllt man mit etwa 5 Cc. concentrirter Schwefelsäure. Die Röhre *de* wird vor dem Gebrauch mittelst eines Stückchens Kautschukschlauch mit darauf gestecktem kleinen Glasstäbchen bei *d* verschlossen, der Stopfen *f* an der Röhre *de* hinaufgeschoben ohne den Verschluss bei *e* zu lüften, *B* mittelst einer Pipette mit Salzsäure gefüllt und der Stopfen *f* wieder in seine frühere Lage gebracht. Nachdem man den Apparat gewogen, lässt man durch zeitweiliges Lüften des Stopfens *f* und des Verschlusses bei *e* successive Salzsäure nach *A* fließen, bis nur noch der untere, röhrenförmige Theil des Säurebehälters mit Salzsäure gefüllt ist. Wenn die Kohlen-

säureentwicklung nachgelassen hat, treibt man die letzten Reste durch Erhitzen des Entwicklungskölbchens *A* bis zum beginnenden Sieden aus, öffnet den Verschluss bei *A*, saugt langsam Luft durch den Apparat, lässt vollständig erkalten und wiegt wieder. Der Gewichtsverlust des Apparats giebt die vorhandene Kohlensäure an.

Die Bestimmungen fallen sehr übereinstimmend aus und empfiehlt sich der Apparat wegen seiner raschen und bequemen Handhabung besonders für technische Prüfungen.

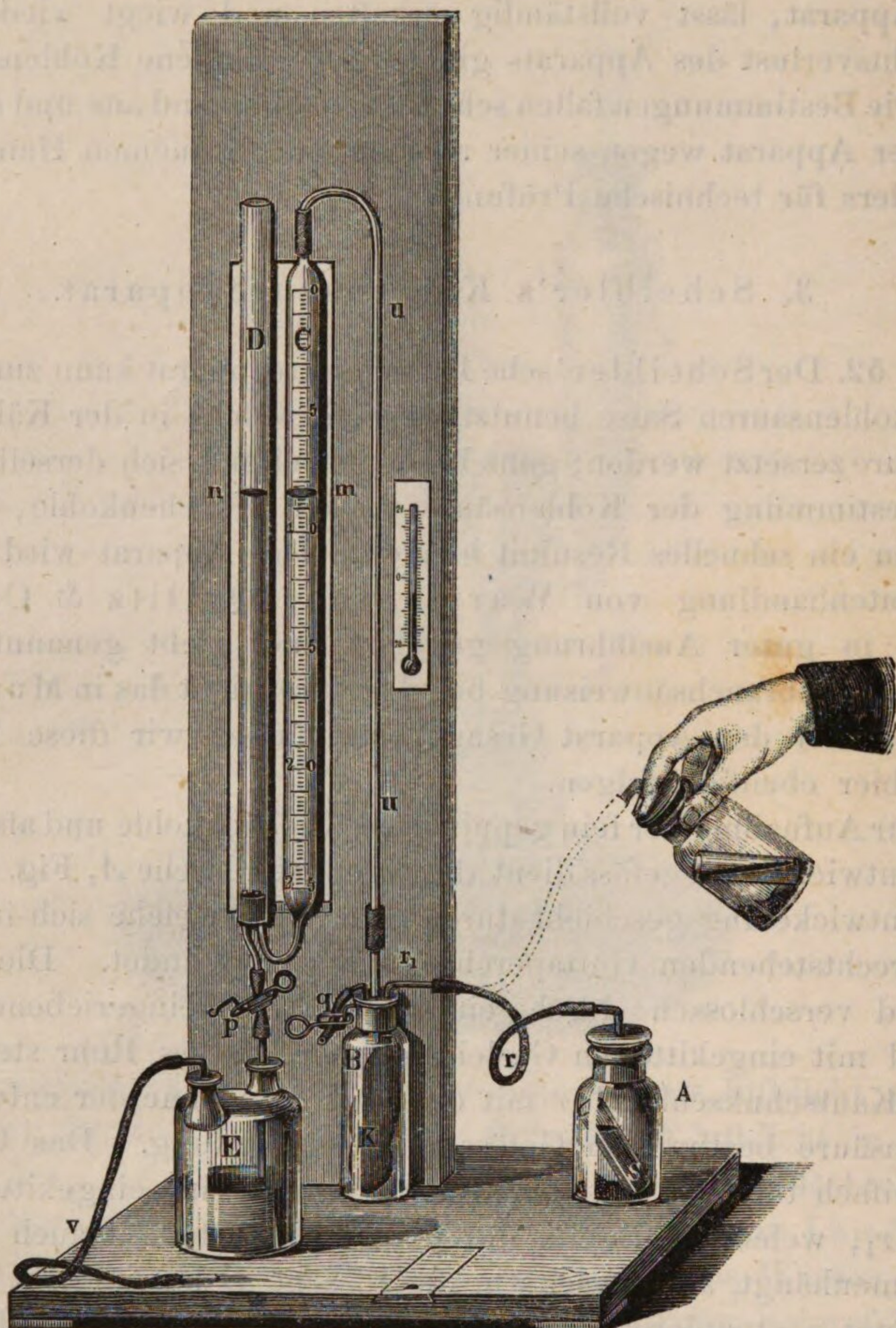
3. Scheibler's Kohlensäureapparat.

§. 52. Der Scheibler'sche Kohlensäureapparat kann zur Analyse aller kohlen-sauren Salze benutzt werden, welche in der Kälte durch Salzsäure zersetzt werden; ganz besonders eignet sich derselbe jedoch zur Bestimmung der Kohlensäure in der Knochenkohle, wenn es sich um ein schnelles Resultat handelt. Der Apparat wird von der Apparatenhandlung von Warmbrunn, Quilitz & Comp. in Berlin in guter Ausführung geliefert und giebt genannte Firma auch eine Gebrauchsanweisung bei. Letztere giebt das in Muspratt's Chemie über den Apparat Gesagte und lassen wir diese Beschreibung hier ebenfalls folgen.

Zur Aufnahme der fein gepulverten Knochenkohle und als Kohlensäureentwickelungsgefäss dient die tubulirte Flasche *A*, Fig. 6. a. f. S. Die Entwicklung geschieht durch Salzsäure, welche sich in dem in *A* aufrechtstehenden Guttaperchacylinder *S* befindet. Die Flasche *A* wird verschlossen durch einen sorgfältig eingeriebenen Glasstöpsel mit eingekittetem Gasleitungsrohr. Dieses Rohr steht durch einen Kautschukschlauch *r* mit dem zur Aufnahme der entwickelten Kohlensäure bestimmten Gefäss *B* in Verbindung. Das Gefäss *B* ist dreifach tubulirt. Der eine Tubus enthält eine eingekittete Glasröhre *r*₁, welche einerseits durch den Kautschukschlauch *r* mit *A* zusammenhängt, andererseits in die Flasche *B* hineinreicht und dort mit einer postpapierdünnen Blase von Kautschuk *K* luftdicht verbunden ist. Aus *B* führt ferner ein Glasrohr *uu* zu dem graduirten Rohre *C*; ein drittes mittelst eines Quetschhahns verschlossenes Rohr *q* vermittelt endlich die Verbindung von *B* mit der äusseren Atmosphäre. Der Gasmessapparat *E* ist in 25 Scheibler'sche Grade ($1^0 = 4 \text{ Cc.}$) und deren Unterabtheilungen getheilt und ist mit einem parallel laufenden Gasdruckcontrolrohr *D* verbunden. Dieses enthält am unteren Ende eine bei *p* durch einen Quetschhahn verschliessbare Abflussröhre, welche bis auf den Boden des zweihalsigen Wasserreservoirs *E* führt. Durch Einblasen von Luft

durch das Kautschukrohr *v* ist man im Stande, das Wasser nach dem Oeffnen des Quetschhahns *p* in die Mass- und Controlröhre *D*

Fig. 6.



zu drücken. Sämmtliche Theile des Apparats, ausser dem Entwicklungsgefäß *A*, sind durch Metallfassungen an ein Holzstativ dauerhaft befestigt. An dem Stativ befindet sich ausserdem noch ein Thermometer. Vor jeder Bestimmung müssen die Röhren *C* und *D* bis zum Nullpunkt mit Wasser gefüllt werden. Man nimmt zu dem Zwecke den Deckel von *A* ab und bläst durch den Kautschukschlauch *v* Luft in das Wasserreservoir *E*. (Wo viel mit dem Apparat gearbeitet wird, befindet sich wohl auch an dem Schlauche

v ein Gummiball als Blasebalg, um das Einblasen von Luft unnöthig zu machen. Derselbe ist dann mit einem Einschnitt versehen und dehnt sich durch seine Elasticität von selbst wieder aus, wenn er zusammengedrückt wird. Will man das Wasser aus *E* in die Höhe drücken, so verschliesst man den Einschnitt mit dem Daumen, comprimirt den Ball kräftig und treibt so das Wasser von *E* nach *D*. Wenn der Druck aufgehört hat, füllt sich der Ball durch den Einschnitt von selbst wieder mit Luft.) Man bringt das Wasser in *C* und *D* etwas über den Nullpunkt von *C*, um durch Ablassen nachher genau einstellen zu können, achtet aber mit aller Sorgfalt darauf, dass kein Wasser nach *B* herübertrete, was ein umständliches Auseinandernehmen und Trocknen des Apparats veranlassen würde. Die aus *C* verdrängte Luft geht in das Gefäss *B* und drückt die Gummibläse zusammen. Es kann aber der Fall eintreten, dass entweder die Blase nicht gehörig zusammengedrückt ist und durch die entwickelte Kohlensäure Gefahr liefe, gesprengt zu werden, oder die Blase schon vollständig zusammengesunken ist, ehe das Wasser an den Nullpunkt gelangen konnte. Im ersten Fall bläst man nach dem Oeffnen des Quetschhahns *q* Luft nach *B*, im zweiten Fall öffnet man den Quetschhahn *q*, während man durch Einblasen in *v* das Wasser hebt.

Dem Apparat gebe man eine solche Stellung, dass er stets in einer möglichst gleichmässigen Temperatur verbleibe, also weder von directem Sonnenlicht, noch von der strahlenden Wärme eines Ofens getroffen werde, damit nicht, veranlasst durch die Temperaturveränderung, Ausdehnungen oder Zusammenziehungen der Luft in *B* die Resultate der Analyse beeinträchtigen.

Ausführung der Analyse. In das vollkommen ausgetrocknete Entwicklungsgefäss *A* bringt man die gewogene Probe (1,7 Grm.) der fein gepulverten Knochenkohle, füllt das Guttapercharöhrchen *S* mit Salzsäure (§. 4) bis zu $\frac{3}{4}$ seiner Höhe (= 10 Cc.), trocknét es äusserlich ab, stellt es vorsichtig in *A* hinein, und bringt den Wasserstand auf den Nullpunkt. Dann setzt man den ringsum eingefetteten Glasstöpsel auf und stellt den Wasserstand in *C*, der nach Aufsetzung des Glasstöpsels etwas herabgedrückt ist, durch Oeffnen des Quetschhahns *q* wieder ein. Bei allen vorhergehenden sowie folgenden Operationen ist darauf zu achten, dass man weder Entwicklungsgefäss *A* noch Flasche *B* durch Umfassen mit der vollen Hand erwärme und ein Ausdehnen ihres Gasinhalts bewirke. Man schreitet hierauf zur Entwicklung der Kohlensäure, fasst das Gefäss *A* am Halse mit Daumen und Mittelfinger, während der Zeigefinger den Stöpsel hält, und bringt durch Neigen des Gefässes *A* die Salz-

säure in *S* zum Ausfliessen und damit in Berührung mit der Knochenkohle, deren Zersetzung sofort erfolgt. Die frei werdende Kohlensäure wandert durch das Gasleitungsrohr *r* in die Gummiblase in *B*, bläht diese auf und verdrängt natürlich ein entsprechendes Volumen Luft aus *B*, welches durch *uu* nach *C* gelangt, hier das Wasser herabdrückt und in *D* steigen macht. Das Wasser wird aus *D* überfliessen, wenn man nicht durch vorsichtiges Oeffnen des Quetschhahns *p* mit der linken Hand stets so viel Wasser ausfliessen lässt, dass der Stand in den beiden Röhren *C* und *D* genau gleiche Höhe einhält, während man mit der rechten Hand das Gefäss *A* fortdauernd lebhaft umschüttelt.*) Diese Operation wird so lange fortgesetzt, als noch eine Kohlensäureentwicklung und somit ein Sinken des Wasserstandes in *C* bemerkbar ist. Zeigt sich mehrere Secunden keine Veränderung des Niveaus, so ist der Versuch als beendet zu betrachten. Man stellt dann den Wasserstand in *C* und *D* auf genau gleiche Höhe und liest den Stand des Wassers an der Scala sowie den Thermometerstand ab und schreitet zur Berechnung.

Das Gewicht einer beliebigen Anzahl *m* von Cubikcentimetern Kohlensäure ermittelt man nach der Formel:

$$G = \frac{m \cdot 0,00198 (b - s)}{(1 + 0,0037 \cdot t) 760},$$

wenn *m* das abgelesene Volumen in Cubikcentimetern, *b* den Barometerstand, *s* die Tension des Wasserdampfes bei der Temperatur *t* bezeichnet. Das abgelesene Volum *m* bedarf jedoch einer Correction in Folge des Umstandes, dass die zum Entwickeln der Kohlensäure dienende Salzsäure eine gewisse Menge Kohlensäure absorbiert. Scheibler ermittelte durch zahlreiche Versuche unter Anwendung von reinen kohlensauren Salzen die absorbirte Kohlensäuremenge und fand, dass dem abgelesenen Volum 3,2 Cc. oder, da seine Tabellen auf Grade = 4 Cc. berechnet sind, 0,8° zu addiren seien. Obige Formel nimmt also dann folgende Gestalt an:

$$G = \frac{(m + 3,2) \cdot 0,00198 (b - s)}{(1 + 0,0037 \cdot t) 760}.$$

Später ermittelte Scheibler, dass die Correction von 0,8° für die Knochenkohle nicht richtig sein konnte, da bei Zerstörung der Structur der Kohle durch die Salzsäure die in den Poren derselben

*) Bei kohlensäurereichen Substanzen findet oft eine so plötzliche Kohlensäureentwicklung statt, dass trotz des Oeffnens des Quetschhahns *p* das Wasser aus *D* ausfliesst. Man vermeidet diesen Uebelstand leicht dadurch, dass man unmittelbar vor dem Neigen des Gefässes *A* aus *D* einige Cubikcentimeter Wasser ausfliessen lässt.

verdichteten Luftarten frei werden und auf die Correctionsgrösse einen Einfluss ausüben. Zahlreiche neue von Scheibler ausgeführte Versuche führten zu dem Resultat, dass der Werth der Correctionsgrösse veränderlich ist, je nach der Grösse des an der Apparatscala abgelesenen Volumens selbst, so zwar, dass die Correction anfangs für sehr geringe Ablesungen den negativen Werth $-0,2$ besitzt, dann allmählig, mit den Volumablesungen wachsend, bei 4 Vol. $= 0$ ist, um endlich bei 10 und mehr Volumen den constanten Werth $+0,2$ zu erhalten. Unter Zugrundelegung dieses Correctionswerthes ($m + 0,2$) hat Scheibler eine Tabelle berechnet, die den procentischen Gehalt der Knochenkohle an Calciumcarbonat aus der directen Ablesung am Apparat für verschiedene Temperaturen angiebt, und welche wir umstehend folgen lassen.

Scheibler giebt seinem Apparat auch ein Normalgewichtsstück von 1,7 Grm. zur Abwägung der Substanz bei. Ist man nicht im Besitze eines solchen, so braucht man nur die mit 100 multiplicirten Zahlen der Scheibler'schen Tabellen durch das angewandte Gewicht der Substanz zu dividiren, um die Procentzahlen zu erhalten.

Ta-**zur procentischen Bestimmung des kohlensauren Cal-
Kohlen-**

Scalen- grade	Bei den Tem-								
	12 ^o	13 ^o	14 ^o	15 ^o	16 ^o	17 ^o	18 ^o	19 ^o	20 ^o
1	0,80	0,80	0,79	0,79	0,79	0,78	0,78	0,77	0,77
2	1,88	1,87	1,86	1,86	1,85	1,84	1,83	1,82	1,81
3	2,95	2,94	2,92	2,91	2,90	2,89	2,87	2,86	2,85
4	4,01	4,00	3,98	3,96	3,94	3,93	3,91	3,89	3,87
5	5,07	5,05	5,03	5,00	4,98	4,96	4,93	4,91	4,89
6	6,11	6,09	6,06	6,03	6,01	5,98	5,95	5,92	5,89
7	7,14	7,12	7,09	7,06	7,02	6,99	6,96	6,92	6,89
8	8,17	8,14	8,11	8,07	8,03	8,00	7,96	7,92	7,88
9	9,19	9,16	9,12	9,07	9,03	8,99	8,95	8,90	8,86
10	10,20	10,16	10,12	10,07	10,02	9,98	9,93	9,88	9,83
11	11,20	11,15	11,10	11,05	11,00	10,95	10,89	10,84	10,79
12	12,20	12,15	12,09	12,03	11,98	11,92	11,87	11,81	11,75
13	13,20	13,14	13,08	13,02	12,96	12,90	12,84	12,78	12,72
14	14,20	14,14	14,07	14,01	13,94	13,88	13,81	13,75	13,68
15	15,20	15,13	15,06	14,99	14,92	14,85	14,78	14,71	14,64
16	16,20	16,13	16,05	15,98	15,91	15,83	15,76	15,68	15,61
17	17,20	17,12	17,04	16,97	16,89	16,81	16,73	16,66	16,57
18	18,20	18,12	18,03	17,95	17,87	17,79	17,70	17,62	17,53
19	19,20	19,11	19,03	18,94	18,85	18,76	18,67	18,59	18,50
20	20,20	20,11	20,02	19,93	19,83	19,74	19,65	19,55	19,46
21	21,20	21,10	21,01	20,91	20,81	20,72	20,62	20,52	20,42
22	22,20	22,10	22,00	21,90	21,80	21,70	21,59	21,49	21,39
23	23,20	23,09	22,99	22,88	22,78	22,67	22,56	22,46	22,35
24	24,20	24,09	23,98	23,87	23,76	23,65	23,54	23,43	23,31
25	25,20	25,08	24,97	24,86	24,74	24,63	24,51	24,39	24,28

Anmerkung. Hat man bei einer Temperatur von 13^o 11 Grade an
Demnach würden bei derselben Temperatur 11,5 Grade der Scala ent-

belle

ciums in der Knochenkohle aus dem Volumen der säure.

peraturen (nach Cels.):

21 ^o	22 ^o	23 ^o	24 ^o	25 ^o	26 ^o	27 ^o	28 ^o	29 ^o	30 ^o
0,77	0,76	0,76	0,76	0,75	0,75	0,74	0,74	0,73	0,73
1,80	1,79	1,79	1,78	1,77	1,76	1,75	1,74	1,73	1,72
2,83	2,82	2,80	2,79	2,77	2,76	2,74	2,73	2,72	2,71
3,85	3,83	3,81	3,79	3,77	3,75	3,73	3,71	3,70	3,68
4,86	4,84	4,81	4,79	4,76	4,74	4,71	4,69	4,67	4,65
5,86	5,83	5,81	5,78	5,75	5,71	5,68	5,65	5,63	5,61
6,86	6,82	6,79	6,75	6,72	6,68	6,65	6,61	6,58	5,56
7,84	7,80	7,76	7,72	7,68	7,64	7,60	7,56	7,53	7,49
8,82	8,77	8,73	8,68	8,64	8,59	8,55	8,50	8,46	8,42
9,79	9,73	9,68	9,63	9,58	9,53	9,48	9,43	9,39	9,34
10,74	10,68	10,63	10,57	10,52	10,46	10,41	10,35	10,30	10,25
11,69	11,64	11,58	11,52	11,46	11,40	11,33	11,27	11,22	11,16
12,65	12,59	12,53	12,46	12,40	12,33	12,26	12,20	12,14	12,07
13,61	13,54	13,48	13,41	13,34	13,26	13,19	13,12	13,05	12,99
14,57	14,50	14,42	14,35	14,27	14,20	14,12	14,04	13,97	13,90
15,53	15,45	15,37	15,29	15,21	15,13	15,05	14,97	14,89	14,81
16,49	16,41	16,32	16,24	16,15	16,07	15,98	15,89	15,81	15,72
17,45	17,36	17,27	17,18	17,09	17,00	16,91	16,82	16,73	16,63
18,40	18,31	18,22	18,13	18,03	17,94	17,84	17,74	17,64	17,55
19,36	19,27	19,17	19,07	18,97	18,87	18,77	18,66	18,56	18,46
20,32	20,22	20,12	20,01	19,91	19,80	19,70	19,59	19,48	19,37
21,28	21,17	21,07	20,96	20,85	20,74	20,63	20,51	20,40	20,28
22,24	22,13	22,02	21,90	21,79	21,67	21,55	21,44	21,31	21,20
23,20	23,08	22,97	22,85	22,73	22,61	22,48	22,36	22,23	22,11
24,16	24,04	23,91	23,79	23,76	23,54	23,41	23,28	23,15	23,02

der Scala abgelesen, so entsprechen diese 11,15 Proc. kohlensaurem Calcium.
sprechen: $11,5 + 0,5$ (weil $5 = 5,05$) = 12 Proc. kohlensaurem Calcium.

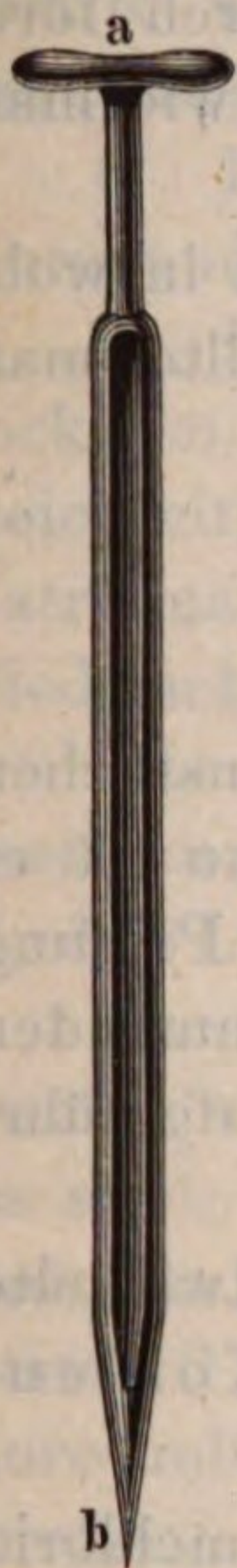
III. Specieller Theil.

Probenahme und Vorbereitung der Probe zur Analyse.

§. 53. Wenn es sich darum handelt, den Handelswerth irgend eines Stoffes mittelst chemischer Analyse festzustellen, so geschieht dies stets in der Voraussetzung, dass die vorliegende Probe auch wirklich ein Durchschnittsmuster der betreffenden Waare darstellt. Der untersuchende Chemiker kann weiter nichts thun, als in dem erhaltenen Muster mit grösster Sorgfalt die werthbestimmenden Bestandtheile ermitteln; wenn aber dieses leichtfertig entnommen wurde, also möglicher Weise gar nicht dem wahren Durchschnittsgehalt der Waare entspricht, so ist das nicht seine Sache, und es ist thöricht, ihn dafür verantwortlich machen zu wollen, wie es nichtsdestoweniger bisweilen aus Unkenntniss der Verhältnisse geschieht. Verfasser ist der festen Ueberzeugung, dass der grösste Theil der leidigen Analysendifferenzen in Folge unrichtiger Probenahme entsteht und nicht auf Kosten analytischer Fehler zu setzen ist. Die Wichtigkeit dieses Gegenstandes mag es daher rechtfertigen, wenn hier ausführlich besprochen wird, wie man bei der Entnahme eines Durchschnittsmusters correct zu verfahren hat. Wir setzen hierbei voraus, dass das zu untersuchende Material von nicht zu grober Beschaffenheit ist. Liegt dasselbe in Stücken vor (wie gewisse Rohphosphate) oder enthält es Knollen (wie der Peruguano), so muss ein grösserer Theil des Materials so weit zerkleinert werden, dass höchstens noch erbsengrosse Stückchen vorhanden sind. Zur Beschaffung des Durchschnittsmusters bedient man sich nun des in Fig. 7 abgebildeten Probenziehers. Dieser ist ein langer, halbkreisförmig geschlossener Löffel aus starkem Eisenblech von 3 cm. Breite und 50 cm. Länge, welcher am unteren Ende *b* in eine Spitze

ausgeschmiedet und am oberen mit einem Handgriff *a* versehen ist. Man sticht mit diesem Instrument in den Haufen resp. die Säcke,

Fig. 7.



aus denen die Probe zu entnehmen ist, bis an den Handgriff ein, dreht dasselbe einmal herum, wodurch es sich füllt, zieht es langsam wieder heraus und klopft den Inhalt in irgend ein bereit gehaltenes, mehr weites als hohes Gefäss aus. Diese Operation wiederholt man je nach der Grösse des vorliegenden Postens 10 bis 30 mal, indem man die einzelnen Probenahmestellen möglichst gleichmässig auf das Ganze vertheilt. Man ist so im Stande, gleich grosse Quantitäten und zwar nicht nur von der Oberfläche, sondern auch aus dem Innern des Haufens resp. Sackes zu entnehmen und darf daher überzeugt sein, dass die Gesamtheit der einzelnen Proben einen richtigen Durchschnitt der betreffenden Waare darstellt. Es gilt nun, diese grössere Durchschnittsprobe zu verkleinern. Man mischt sie deshalb erst in dem betreffenden Gefäss gut durcheinander, breitet sie dann auf einer ebenen Fläche möglichst gleichmässig in nicht zu hoher Schicht aus und nimmt an allen Stellen mit einem Löffel kleinere Portionen in ein besonderes Gefäss heraus. Diese Probe, die in der Regel $\frac{1}{2}$ bis 1 Ko wiegt, kann, wenn das Material feinpulverig ist, durch abermaliges Mischen, Ausbreiten und Probenehmen an allen Stellen nochmals verkleinert werden, anderenfalls wandert sie sofort in das Laboratorium.

Besteht dieselbe aus sprödem, grobkörnigem Material, so mahlt man die ganze Probe auf einer Mühle, welche nach Art der Gewürzmühlen zum Weit- und Engstellen eingerichtet ist, successive zu einem ziemlich feinen Pulver, mischt wiederum, nimmt neuerdings eine Durchschnittsprobe heraus, reibt dieselbe im Porzellanmörser fein und verwendet sie zur Analyse.

Hat man Pulver mit spröden Körnern untermischt, so siebt man das Pulver ab, ohne dass etwas verloren geht, mahlt dann die Körner zu Pulver, vermischt beides wieder sorgfältig und nimmt daraus eine Durchschnittsprobe, die man fein reibt.

Liegt ein weicheres Material zur Untersuchung vor, wie es meist bei Superphosphaten der Fall ist, so zerreibt man portionenweise die ganze Probe im Porzellanmörser ohne heftiges Drücken, doch so, dass die vorhandenen Klümpchen zertheilt werden, mischt, nimmt eine kleinere Durchschnittsprobe heraus, zerreibt dieselbe nochmals feiner und benutzt sie zur Analyse. Hat das Material

Neigung, beim Reiben schmierig zu werden, so thut man besser, in der Probe durch sanftes Drücken nur die Klümpchen möglichst zu zertheilen, alles recht gleichmässig zu mischen und lieber grössere Gewichtsmengen zur Analyse zu verwenden, anstatt durch fortgesetztes Reiben alles in einen steifen Teig zu verwandeln, wie man es hier und da in Laboratorien sehen kann.

Sollen Proben versandt werden, so thue man dies stets in wohl verkorkten Gläsern (besser als in Blechbüchsen). Nie sollte man Holzgefässe oder gar nur Papier als Verpackung wählen.

Qualitative Prüfung.

§. 54. Obwohl man es bei der Untersuchung der künstlichen Düngemittel meist mit bekannten Stoffen zu thun hat, so ist es unter Umständen doch zweckmässig, eine kurze qualitative Prüfung vorzunehmen. Es sollen daher für die gewöhnlich vorkommenden Verbindungen die entscheidenden Reactionen hier kurz aufgeführt werden.

1. Die Substanz löst sich unter Aufbrausen; das entwickelte Gas, in Barytlösung geleitet, giebt eine weisse Trübung: Kohlensäure.

2. Die verdünnte salzsaure Lösung giebt mit Baryumchlorid eine Trübung resp. weissen Niederschlag: Schwefelsäure.

3. Die salpetersaure Lösung wird durch Silbernitrat getrübt resp. käsig weiss gefällt; der Niederschlag ist löslich in Ammoniak und schwärzt sich am Licht: Chlor.

4. Die wässerige Lösung wird mit dem gleichen Volumen concentrirter Schwefelsäure versetzt und nach dem Erkalten vorsichtig eine concentrirte Lösung von Eisenvitriol darüber geschichtet. Entsteht an der Berührungsstelle eine braune Zone, so ist Salpetersäure nachgewiesen.

5. Die Substanz wird in einem Platintiegel mit concentrirter Schwefelsäure zu einem Brei angerührt, und der Tiegel mit einer Glasplatte bedeckt, welche man mit einer dünnen Wachs- oder Paraffinschicht überzogen hat. In letztere hat man mittelst eines spitzen Holzstiftes irgend einen Schriftzug eingegraben. Zeigt sich der Schriftzug nach etwa halbstündiger Einwirkung der Schwefelsäure, nachdem man die Wachsschicht entfernt hat, geätzt, so sind Fluorverbindungen vorhanden.

6. Die salpetersaure Lösung der Substanz giebt, mit Ammoniummolybdat im Ueberschuss versetzt, einen citrongelben Niederschlag: Phosphorsäure.

7. Bei löslicher Phosphorsäure beobachtet man stark saure Reaction, wenn etwas Substanz auf blaues Lackmuspapier gebracht und mit einem Tropfen Wasser befeuchtet wird. Die filtrirte wässrige Lösung giebt mit Ammoniummolybdat den bekannten gelben Niederschlag.

8. Die wässrige Lösung giebt mit ein paar Tropfen Salzsäure und Ferrichlorid eine blutrothe Färbung: Rhodan.

9. Die salzsaure Lösung giebt mit Ammoniak einen braunen flockigen Niederschlag, mit Kaliumferrocyanid Berlinerblau, bei gleichzeitiger Anwesenheit von Phosphorsäure mit überschüssigem Natriumacetat einen flockigen, bläulich-weissen bis gelblichen Niederschlag: Eisenoxyd (Ferrioxyd).

10. Die salzsaure Lösung giebt mit Kaliumferricyanid Berlinerblau, mit Kaliumferrocyanid einen weissen Niederschlag, der an der Luft blau wird: Eisenoxydul (Ferroxyd).

11. Die salzsaure oder salpetersaure Lösung wird mit Ammoniak versetzt bis zur alkalischen Reaction, dann mit Essigsäure bis stark sauer, das etwa sich ausscheidende Eisenphosphat abfiltrirt und das Filtrat mit Ammoniumoxalat versetzt. Es entsteht eine weisse Trübung resp. Niederschlag, der in überschüssiger Essigsäure unlöslich, dagegen in Salzsäure oder Salpetersäure leicht löslich ist: Kalk.

12. Die wenn nöthig von Eisenoxyd und Kalk befreite salz- oder salpetersaure Lösung (das Filtrat von 11) wird mit Ammoniak übersättigt. Es entsteht entweder sogleich (bei Gegenwart von Phosphorsäure) oder auf Zusatz von Natriumphosphat ein weisser krystallinischer Niederschlag: Magnesia.

13. Kali und Natron. Man prüft, ob die wässrige Lösung, mittelst eines Platindrahts in eine nicht leuchtende Flamme gebracht, letztere intensiv gelb (Natron) oder violett (Kali) färbt. Die violette Färbung ist auch bei Gegenwart von Natron durch ein blaues Kobaltglas erkennbar. Die Prüfung auf Kali mittelst Platinchlorid wird am besten gleich quantitativ ausgeführt (vergl. §. 49 und §. 55, a. 8.).

14. Ammoniak. Die Substanz giebt, mit Natronlauge übergossen, besonders beim Erwärmen die charakteristisch stechend riechenden und alkalisch reagirenden Dämpfe. Hält man einen mit Essigsäure oder nicht rauchender Salzsäure befeuchteten Glasstab über die so behandelte Probe, so bilden sich weisse Nebel von Ammoniumchlorid resp. -Acetat.

15. Organische Stoffe. Die Substanz schwärzt sich unter Abscheidung von Kohle, wenn man sie auf Platinblech oder im

einseitig geschlossenen Glasrohr erhitzt. Entwickeln sich gleichzeitig der Geruch nach verbranntem Horn oder Federn und alkalisch reagirende Dämpfe, so sind stickstoffhaltige Materien vorhanden.

Wir gehen nun zur Analyse der verschiedenen Materialien selbst über, und zwar soll hierbei zuerst immer die ausführliche Analyse und hierauf ein abgekürztes Verfahren beschrieben werden, wie es für technische Prüfungen meist ausreicht und im Anschluss hieran noch Verfälschungen resp. Verunreinigungen und die Prüfung darauf Erwähnung finden.

1. Phosphorit. Apatit. Koprolithen.

§. 55. Wir fassen unter dieser Ueberschrift Gruppen mineralischer Phosphate zusammen, von denen folgende die wichtigsten sind. 1. Der Lahn-Phosphorit (in reinster Form Staffelit), in einem grossen Theil des Lahnthals zwischen Wetzlar und Diez; 2. der Phosphorit von Hörde in Westfalen; 3. die Phosphorite und Koprolithen im südlichen Hannover und Braunschweig (in der Nähe von Peine); 4. die englischen Koprolithen (Grafschaft Suffolk und Cambridge in England); 5. der Sombrero-Phosphorit, von der Insel Sombrero im caraibischen Meer; 6. das Navassa-Phosphat, von der Navassa-Insel im westindischen Meer (zwischen Jamaica und Haiti); 7. das Carolina-Phosphat, aus dem Staat Carolina (Nordamerika); 8. das Lot-Phosphat, aus dem Departement Lot (Nebenfluss der Garonne) in Frankreich; 9. der Estremadura-Phosphorit, bei Logrosan (Truxillo) und Caceres in der spanischen Provinz Estremadura; 10. der norwegische Apatit, bei Kragerö am Meerbusen von Christiania.

Ausser diesen sind noch zahlreiche andere Fundorte ähnlicher Phosphate*) bekannt geworden, welche aufzuführen ich unterlasse, da ohnehin schon mehrere der oben genannten Materialien wegen zu hohen Gehalts an Eisenoxyd und Thonerde gegenwärtig nicht mehr zu Superphosphaten verarbeitet werden und durch werthvollere Materialien verdrängt worden sind.

Wir besprechen hier nur die

Untersuchung des Lahnphosphorits,
da die übrigen Phosphate nach demselben Schema analysirt werden können.

*) Ueber deren Lagerstätten sowie die der obigen Phosphate vergl. L. Meyn: Die natürlichen Phosphate, und E. Heiden, Lehrbuch der Düngerlehre I. Thl., S. 395 ff. und II. Thl., S. 294 ff.

a. Ausführliche Analyse.

1. Man erhitzt 5 Grm. im Platintiegel bis zu kaum sichtbarem Glühen und bestimmt aus dem Gewichtsverlust das vorhandene Wasser.

2. 10 Grm. des fein gepulverten Phosphorits werden mit Wasser und 40 Cc. Salzsäure *) übergossen, eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, in einen Halbliterkolben abfiltrirt und bis zum Verschwinden der sauren Reaction mit heissem Wasser ausgewaschen. Der ungelöst gebliebene Rückstand wird nach dem Glühen als Sand und Thon in Rechnung gestellt. Das Filtrat wird nach dem Abkühlen mit Wasser auf 500 Cc. aufgefüllt und durch Umschütteln gemischt.

3. 100 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats werden zur Abscheidung der Kieselsäure auf dem Wasserbad eingedampft, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, mit Salpetersäure aufgenommen, sammt der abgeschiedenen Kieselsäure wieder auf 100 Cc. aufgefüllt, durch Umschütteln gemischt und durch ein trocknes Faltenfilter in eine trockne Flasche filtrirt (oder, falls die gelöste Kieselsäure bestimmt werden soll, durch ein trocknes, glattes Filter, unter Bedeckthalten des Trichters, welches dann für sich ausgewaschen wird).

4. 25 Cc. der in 3. erhaltenen Flüssigkeit werden zur Bestimmung der Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat versetzt und nach §. 42 behandelt.

5. 25 Cc. der in 3. erhaltenen Flüssigkeit versetzt man zur Bestimmung des Eisenoxyds mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction und hierauf mit Essigsäure, bis der Niederschlag sich nicht mehr vermindert. Nachdem das Eisenphosphat sich abgeschieden, filtrirt man dieses ab und wäscht fünf bis sechs mal mit siedendem Wasser aus. Aus dem Gewicht des bei Luftzutritt geglühten Niederschlags erhält man das Eisenoxyd durch Multiplication mit 0,53.

6. Im Filtrat von 5. fällt man den Kalk durch Zusatz von Ammoniumoxalat, erhitzt unter Umrühren bis zum beginnenden Sieden, lässt absetzen, prüft durch Zusatz eines Tropfens Ammoniumoxalat zu der geklärten Flüssigkeit, ob die Fällung vollständig war, filtrirt noch heiss ab und wäscht mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus. Den getrockneten Niederschlag sammt Filter glüht man im Platintiegel bis zum Verbrennen der

*) Nach den Angaben von Fresenius, Neubauer und Luck, Zeitschr. f. analyt. Chem. X, 140, ist Salpetersäure als Lösungsmittel zu verwerfen, da die Lösung in Salpetersäure keine ganz vollständige ist.

Filterkohle, alsdann etwa 10 Minuten über dem Gasgebläse im unbedeckten Tiegel und zieht das erhaltene Gewicht als CaO in Rechnung.

7. Zu dem eingeeengten Filtrat von 6. fügt man soviel Ammoniak hinzu, dass die Flüssigkeit annähernd 2,5 Proc. enthält, lässt (wegen der geringen Menge der Magnesia) zwölf Stunden stehen und verfährt mit dem abgeschiedenen Ammonium-Magnesiumphosphat nach §. 41. Aus dem erhaltenen Magnesiumpyrophosphat berechnet sich die Magnesia durch Multiplication mit 0,36.

8. Zur Bestimmung der Alkalien verdampft man 100 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats mit überschüssigem Ammoniak, kohlensaurem und etwas oxalsaurem Ammonium in einer Platinschale zur Trockne, trocknet gut im Sandbad und glüht schwach bis zur Verjagung der Ammoniumsalze. Den Rückstand reibt man mit heissem Wasser an, kocht wiederholt damit aus, filtrirt (wobei es gleichgiltig ist, ob der ganze Niederschlag auf das Filter kommt) und wäscht mit heissem Wasser aus. Das Filtrat verdampft man in einer Platinschale zur Trockne und glüht schwach. Den Rückstand löst man in wenig Wasser auf, filtrirt, wenn nöthig, fügt etwas Salzsäure hinzu, verdampft in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, glüht schwach und wiegt. Man erhält jetzt die Summe der Alkalichloride und kann dieselben trennen, indem man das Kali mittelst Kaliumplatinchlorid bestimmt (§. 49) und das Natron aus der Differenz berechnet, oder indem man das Chlor durch Fällen mit Silbernitrat bestimmt (s. §. 56. a., 8.) und Kali, K_2O , und Natron, Na_2O , mittelst indirecter Analyse nach folgenden Formeln berechnet:

$$\text{K}_2\text{O} = \frac{[(S - A) \cdot 1,54] - A}{0,63} \times 1,2046$$

$$\text{Na}_2\text{O} = \frac{A - [(S - A) \cdot 0,91]}{0,63} \times 1,3478,$$

worin S die Summe der Chloralkalien und A das gefundene Chlor, bedeutet.

9. Zur Bestimmung der Kohlensäure verwendet man 5 Grm. und verfährt nach §. 50 (Kolbe'scher Apparat).

10. Das in den Lahnphosphoriten nie fehlende Fluor findet man, wenn man die an Kohlensäure ($22 \text{CO}_2 = 28 \text{CaO}$) und Phosphorsäure ($71 \text{P}_2\text{O}_5 = 84 \text{CaO}$) gebundenen Mengen von Kalk von der Gesamtmenge des Kalks abzieht und die dem Kalkrest äquivalente Menge Fluor berechnet ($28 \text{CaO} = 19 \text{Fl}$). Als Controlle kann man auch aus 2,5 Grm. durch Erwärmen mit concentrirter

Schwefelsäure in einer Platinschale das Fluor austreiben, die überschüssige Schwefelsäure durch Abrauchen entfernen, den Rückstand wiederholt mit Salzsäure auskochen, in 50 Cc. der auf 250 Cc. gebrachten und filtrirten Flüssigkeit nach Abscheidung des Eisenphosphats die Gesamtmenge des Kalks wie in 6. bestimmen und das Fluor wie oben berechnen.

b. Abgekürztes Verfahren.

Bei technischen Prüfungen kommen fast stets nur die Mengen an Feuchtigkeit, Phosphorsäure und Kohlensäure in Betracht. Man nimmt daher gewöhnlich nur folgende Bestimmungen vor.

1. Die Wasserbestimmung. Sie erfolgt wie in a., 1.

2. Die Bestimmung der Phosphorsäure. Man wiegt 10 Grm. in einem Halbliterkolben ab, fügt Wasser und 40 Cc. Salzsäure zu, erhitzt eine halbe Stunde zum Kochen, verdünnt mit Wasser auf etwa 400 Cc., lässt erkalten, füllt zur Marke auf, schüttelt gut um und filtrirt, ohne den ungelösten Rückstand weiter zu beachten, durch ein trocknes Faltenfilter in eine trockne Flasche. 100 Cc. des Filtrats werden zur Abscheidung der Kieselsäure wie in a., 3. behandelt und 25 Cc. mit Ammoniummolybdat gefällt. Einfacher bestimmt man jedoch die Phosphorsäure nach c.

Da es im Handel sich eingebürgert hat, Phosphorit wie überhaupt Rohphosphate nach ihrem Gehalt an „phosphorsaurem Kalk“ ($\text{Ca}_3 2\text{PO}_4$) zu verkaufen, so berechnet man gewöhnlich auch die gesamte vorhandene Phosphorsäure (P_2O_5) auf diese Verbindung, was durch Multiplication mit 2,183 geschieht.

3. Die Bestimmung der Kohlensäure. Man verwendet dazu 5 Grm. und verfährt nach §. 51 (Geissler'scher Apparat). Durch Multiplication der Kohlensäure mit 2,273 erhält man das Calciumcarbonat.

c. Bestimmung der Phosphorsäure in schwefelsaurer Lösung.

Verdünnte 5 procentige Schwefelsäure ist zuerst von Graham als Lösungsmittel für Lahnphosphorite empfohlen worden, lässt sich aber ganz allgemein für alle stark eisenhaltigen Phosphate mit Vortheil anwenden. Es verdient dies Verfahren vor anderen besonders deshalb den Vorzug, weil, wie Verfasser früher gezeigt hat*),

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. XI, 392.

die schwefelsaure Lösung der Phosphorite zur Fällung mit Ammoniummolybdat geeignet ist, während bekanntlich aus der salzsauren Lösung stets erst die Kieselsäure entfernt werden muss.

Zur Herstellung der schwefelsauren Lösung verfährt man nach der von Fresenius, Neubauer und Luck angegebenen Vorschrift*) folgendermassen:

Man zerreibe den Phosphorit äusserst fein — dies ist besonders zu beachten, da sonst die Lösung keine ganz vollständige ist — und wiege 5 Grm. in einen Porzellanmörser mit Ausguss ab. Man messe 110 Cc. verdünnter, 5 procentiger Schwefelsäure ab und zerreibe den Phosphorit mit etwa 10 und nach fünf Minuten mit weiteren 10 Cc. dieser Säure zu einem dicklichen, zarten Brei. Man verdünne dann mit wenig Wasser, lasse etwas absetzen, giesse vorsichtig die Flüssigkeit mit den suspendirten Theilen in einen Vierteliterkolben ab, zerreibe die auf dem Boden gebliebenen Pulvertheile nochmals, zuerst für sich, dann mit verdünnter Säure, bis zuletzt alles Pulver in dieser Weise aus dem Mörser in den Kolben geschlämmt worden ist. Man spült mit Wasser nach, giesst den Rest der 110 Cc. verdünnter Schwefelsäure zu, fügt, wenn nöthig, noch soviel Wasser zu, dass das Volumen der Flüssigkeit etwa 200 Cc. beträgt und lässt vier Stunden (oder länger) unter öfterem Umschwenken des Kolbens stehen. Man fülle dann mit Wasser bis zur Marke auf, schüttle gut um und filtrire die Flüssigkeit durch ein trocknes Faltenfilter in eine trockne Flasche ab.

Soll diese Lösung gewichtsanalytisch bestimmt werden, so hat man nur nöthig, 25 Cc. zur Abstumpfung der freien Schwefelsäure mit Ammoniak bis zur alkalischen Reaction zu versetzen**) und hierauf Salpetersäure im Ueberschuss hinzuzufügen. Die so erhaltene Flüssigkeit fällt man in gewöhnlicher Weise mit Ammoniummolybdat (§. 42).

Das Titriren der schwefelsauren Lösung der Phosphorite giebt nach den Erfahrungen des Verfassers keine zuverlässigen Resultate, gleichviel ob man den Titer gegen eine Lösung von Natriumphosphat oder von Calciumphosphat stellt. Der Analytiker bedient sich daher hier immer am besten der Molybdänmethode.

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. X, 146.

**) Das hierbei entstehende Ammoniumsulfat ist ohne Einfluss auf die Bestimmung der Phosphorsäure. Vergl. auch König: „Einfluss einiger Ammonsalze auf die Fällung der Phosphorsäure durch molybdänsaures Ammon.“ Zeitschr. f. analyt. Chem. X., 305.

2. Knochenkohle (Spodium).

§. 56. Die Knochenkohle wird in grösster Menge in den Zuckerfabriken zur Reinigung der Zuckersäfte benutzt und nimmt hierbei eine beträchtliche Menge fremder Substanzen als Kalk, Salze und organische Stoffe auf. Durch Gährenlassen, Behandeln mit Säure, Waschen und Ausglühen wird die Knochenkohle zu wiederholter Anwendung brauchbar gemacht (wiederbelebt). Das bei diesen Operationen abfallende Pulver kommt als geringste Sorte, sogenannte Wasch- oder Schlammkohle, oft noch ziemlich feucht, in den Düngerhandel. Hat endlich auch die gekörnte Knochenkohle nach mehrmaligem Gebrauch ihre Wirksamkeit verloren, so wandert auch diese als gebrauchte Knochenkohle zur Darstellung von Superphosphat in die Düngerfabriken. Es leuchtet ohne Weiteres ein, dass der Werth eines so vielfach verunreinigten Materials ein sehr verschiedener sein kann, weshalb dasselbe auch besonders häufig Gegenstand der chemischen Analyse wird.

a. Ausführliche Analyse.

1. Man trocknet 3 bis 4 Grm. bei 100° bis zum constanten Gewicht und bestimmt aus dem Gewichtsverlust den Gehalt an Feuchtigkeit.

2. In 5 Grm. bestimmt man die Kohlensäure mittelst des Kolbe'schen Apparats (§. 50).

3. Man übergiesst 10 Grm. Knochenkohle in einem Becherglas mit Wasser, bedeckt mit einem Uhrglas (oder einem umgekehrten Trichter), lässt von der Seite 40 Cc. Salpetersäure zufließen und erwärmt bis vollständige Lösung eingetreten ist. (Man erkennt beim Umschwenken, dass nur noch ungefärbte Partikelchen (Sand, Thon) am Boden bleiben. Man spült das Uhrglas (resp. Trichter) in das Becherglas ab, filtrirt durch ein bei 110° getrocknetes und gewogenes Filter in eine Halbliterflasche ab, wäscht mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus, kühlt ab, füllt mit Wasser bis zur Marke auf und mischt durch Umschütteln. Das den unlöslichen Rückstand enthaltende Filter trocknet man bei 110° und wiegt es, glüht bei Luftzutritt im Platintiegel bis zum Verbrennen aller kohligen Theile und wiegt. Der Gewichtsverlust giebt die Menge der Kohle (und unlöslicher organischer Substanzen), der Gewichtsrest Sand und Thon an.

4. In 50 Cc. des in 3. erhaltenen Filtrats bestimmt man das Eisenoxyd mittelst Ammoniak und Essigsäure und im Filtrat vom basischen Eisenphosphat den Kalk wie in §. 55 a., 5 und 6 angegeben wurde.

5. Das in 4. erhaltene Filtrat von Kalk liefert die Magnesia, wie in §. 55 a., 7. beschrieben wurde.

6. Die Phosphorsäure bestimmt man entweder im Filtrat von 5. durch Zusatz von Magnesiumgemisch, indem man dazu die in 4. aus dem basischen Eisenphosphat berechnete Phosphorsäure-Menge addirt, besser aber durch Fällen von 25 Cc. des in 3. erhaltenen Filtrats mit Ammoniummolybdat (§. 42).

7. In 100 Cc. des in 3. erhaltenen Filtrats fällt man die Schwefelsäure, indem man die fast zum Sieden erhitzte Flüssigkeit mit Baryumchlorid in geringem Ueberschuss versetzt, die Flüssigkeit einige Zeit der Siedetemperatur nahe erhält und stehen lässt, bis vollständige Klärung eingetreten ist. Man decantirt durch ein Filter und wäscht den Niederschlag durch drei- oder viermalige Decantation mit siedend heissem Wasser, zuletzt auf dem Filter aus, bis das Filtrat durch Silbernitrat nicht mehr getrübt wird. Den getrockneten Niederschlag trennt man möglichst vollständig vom Filter, verbrennt das Filter für sich und glüht beides (nicht zu stark), bis alle Kohle verbrannt ist. Das gefundene Baryumsulfat, mit 0,343 multiplicirt, ergiebt die vorhandene Schwefelsäure (SO_3).

8. 100 Cc. des in 3. erhaltenen Filtrats werden zur Bestimmung des Chlors unter Vermeidung des directen Sonnenlichtes mit überschüssigem Silbernitrat versetzt, und hierauf erwärmt. Durch lebhaftes Umrühren vereinigt man möglichst das gefällte Silberchlorid und lässt im Dunkeln stehen, bis sich die Flüssigkeit völlig geklärt hat. Man decantirt durch ein Filter, wäscht den Niederschlag erst durch Decantiren mit heissem Wasser, dem man etwas Salpetersäure zugesetzt hat, sodann auf dem Filter, zuletzt mit reinem Wasser aus, bis das Filtrat durch Salzsäure nicht mehr getrübt wird, und trocknet. Man bringt den Niederschlag möglichst vollständig vom Filter in einen Porzellantiegel, verbrennt das Filter an der Platinspirale völlig, bringt die Asche ebenfalls in den Tiegel, löst das stets reducirte Silber in einigen Tropfen Salpetersäure unter Erwärmen, fällt wieder durch ein paar Tropfen Salzsäure, dampft im Sandbade zur Trockne ab, erhitzt vorsichtig, zuletzt bis zum Schmelzen des Silberchlorids, lässt erkalten und wiegt. Durch Multiplication des gefundenen Silberchlorids mit 0,247 erhält man das Chlor.

9. Will man die geringen Mengen von Stickstoff in der Knochenkohle bestimmen, so verbrennt man 1 Grm. Substanz mit Natronkalk nach Varrentrapp-Will (§. 46).

10. Eine Bestimmung der Alkalien wird in der Regel nicht nothwendig sein. Will man dieselbe dennoch ausführen, so geschieht dies nach der unter Phosphorit (§. 55 a, 8.) angegebenen Methode.

b. Abgekürztes Verfahren.

1. Man bestimmt die Feuchtigkeit wie in a., 1.

2. 10 Grm. Knochenkohle werden in einem Halbliterkolben mit Wasser und 35 bis 40 Cc. Salpetersäure übergossen, eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt, mit Wasser auf etwa 400 Cc. verdünnt, abgekühlt, zur Marke aufgefüllt, gut umgeschüttelt und ohne Berücksichtigung des ungelösten Rückstandes durch ein trocknes Faltenfilter filtrirt. Man bestimmt die Phosphorsäure entweder in 50 Cc. nach Methode II. (§. 43) oder in 25 Cc. nach der Molybdänmethode (§. 42).

3. In 1,7 Grm. bestimmt man die Kohlensäure im Scheibler'schen Apparat (§. 52), oder in 5 Grm. mittelst des Geissler'schen Apparates (§. 51).

Anmerkung. Das Titriren giebt bei Knochenkohle nur dann befriedigende Resultate, wenn der Eisengehalt 0,5 Proc. nicht übersteigt und kann daher in der Mehrzahl der Fälle keine Anwendung mehr finden. Da es jedoch dem Fabrikanten öfters erwünscht ist, möglichst schnell den Phosphorsäuregehalt einer Knochenkohle wenigstens annähernd zu erfahren, so möge hier noch erwähnt sein, dass man ziemlich richtige Resultate erhält, wenn man zu dem auf gewöhnliche Weise durch Titriren ermittelten Procentgehalt an Phosphorsäure 0,4 Proc. addirt. (So viel beträgt nach zahlreichen vergleichenden Analysen des Verfassers das durchschnittliche Minus, welches man beim Titriren der Knochenkohle bei mehr als 0,5 Proc. Eisengehalt erhält.)

3. Knochenasche.

§. 57. Die Knochenasche kommt fast ausschliesslich aus Südamerika zu uns, wo in den grasreichen aber holzarmen Ebenen in Folge des ausserordentlichen Viehreichthums die getrockneten Knochen der geschlachteten Thiere, von denen man nur Häute, Hörner und Fett gewinnt, seit langen Jahren als Brennmaterial dienen. Die Knochenasche entspricht daher der Natur der Sache nach hinsichtlich ihrer Zusammensetzung im Wesentlichen der Knochenkohle, enthält aber weit weniger Kohle und ist mit Sand etc. oft beträchtlich verunreinigt.

Die Analyse kann somit genau nach den bei der Knochenkohle beschriebenen Principien ausgeführt werden. Nur eins möge hier noch erwähnt sein. In Folge ihrer Entstehung enthält die Knochenasche stets gewisse Mengen von freiem Kalk. Man bestimmt diesen aus der Differenz, welche zwei Kohlensäurebestimmungen zeigen, wenn man erstens in der ursprünglichen Knochenasche und dann in der mit Ammoniumcarbonat behandelten und bis zur Vertreibung des überschüssigen Ammoniumsalzes erhitzten Knochenasche die Kohlensäure bestimmt.

Anhang.

In ganz ähnlicher Weise wird auch der aus den Leimfabriken stammende, künstlich gefällte „phosphorsaure Kalk“ untersucht, der ebenfalls in der Regel beträchtliche Mengen freien Kalks enthält. Die Bestimmung der Phosphorsäure kann hier, da nur geringe Mengen von Eisen vorhanden sind, durch Titriren erfolgen (§. 44 β.).

4. Perugano.

§. 58. Das unter dem Namen „Perugano“ in den Handel gebrachte Düngmaterial, d. h. die mehr oder weniger veränderten Excremente von Seevögeln, stammt von verschiedenen Stellen der Küsten von Peru, hauptsächlich aber von den Chincha Inseln, dann auch von den Ballestas-, Guanape- und Macabi-Inseln. Näheres über Vorkommen und Entstehungsweise des Peruganos findet man in E. Heiden, Lehrbuch der Düngerlehre, 2. Theil, S. 245 ff., und L. Meyn, Die natürlichen Phosphate, S. 127 ff.

a. Ausführliche Analyse.

1. Die Feuchtigkeit kann im Guano durch Trocknen bei 100° nur annähernd genau ermittelt werden, da hierbei fortwährend Ammoniak entweicht. Für genaue Analysen trocknet man etwa 2 Grm. Guano im Wasserbade, während man einen Strom von trockenem Wasserstoffgas oder auch einen trocknen Luftstrom (den man mittelst eines Aspirators von sehr constanter Stärke erzeugen kann) über die Substanz leitet, und fängt das entweichende Ammoniak in einem passend verbundenen Gefäss mit titrirter Schwefelsäure auf. Durch Rücktitriren ermittelt man die verflüchtigte Ammoniakmenge und bringt dieselbe von dem Gesamtgewichtsverlust des Guanos in Abzug.

2. Die fixen Bestandtheile bestimmt man, indem man 5 Grm. des Guanos im Platintiegel bei gelinder Hitze verascht und wiegt.

3. In Wasser lösliche und unlösliche Bestandtheile. 10 Grm. Guano werden mit etwa 200 Cc. Wasser in einem Becherglas erwärmt, sogleich durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen, bis dasselbe nicht mehr gelblich gefärbt ist und beim Verdampfen auf Platinblech keinen merklichen Rückstand mehr hinterlässt. Das wieder bei 100° getrocknete und gewogene Filter ergiebt die in Wasser unlöslichen Bestandtheile. Zieht man diese plus dem in 1. gefundenen Wasser vom Gesamtgewicht des Guanos ab, so erhält man die in Wasser löslichen Bestandtheile. Obgleich dieselben, sowohl was Art als Menge betrifft, nicht speciell charakteristisch für das Material sind, insofern die Menge der in Lösung gehenden Salze verschieden ist, je nachdem man sogleich oder erst nach längerer Zeit filtrirt (vergl. Liebig, Annal. d. Chem. u. Pharm. 119. 13.), so ist doch ihre Bestimmung zur Beurtheilung eines Guanos immerhin von Werth (vergl. c.).

4. Die Bestimmung der Phosphorsäure geschieht im Perugano (um die beträchtlichen Mengen organischer Substanzen zu zerstören und gleichzeitig die Bildung von Pyrophosphaten zu vermeiden) am sichersten in einer mit Sodasalpeter (§. 20) geglühten Probe. 5 Grm. Substanz werden in einem geräumigen Platintiegel mit der 2- bis 2½fachen Menge Sodasalpeter mittelst eines rundgeschmolzenen Glasstäbchens gemischt, das an dem Stäbchen Haftende mit einem kleinen Stückchen Filtrirpapier abgewischt und in den Tiegel gethan. Man verbrennt anfangs längere Zeit bei kleiner Flamme und erhitzt allmählig stärker, zuletzt bei heller Rothgluth bis zum Schmelzen. Nach dem Erkalten bringt man den Tiegel in ein Becherglas, übergiesst ihn mit etwa 100 Cc. Wasser, bedeckt mit einem Uhrglas und lässt von der Seite 50 Cc. Salpetersäure zufließen. Nachdem sich die Schmelze (bis auf Sand und Thon) gelöst hat, bringt man die Flüssigkeit auf 250 Cc., mischt und filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter. In 100 Cc. wird jetzt, wie in §. 55, a. 3. angegeben, die Kieselsäure abgeschieden und 25 Cc. der filtrirten Flüssigkeit mit Ammoniummolybdat gefällt (§. 42).

5. Aus 50 Cc. der in 4. erhaltenen, kieselsäurefreien Lösung wird das Eisenoxyd mit Ammoniak und Essigsäure als basisches Eisenphosphat gefällt, im Filtrat davon der Kalk mit Ammoniumoxalat und im Filtrat vom Kalk die Magnesia durch Zusatz von Ammoniak. (vergl. §. 55 a. 5., 6. und 7.).

6. Die Gesammtmenge des Stickstoffs bestimmt man durch Verbrennen von 0,7 bis 0,8 Grm. Guano mit Natronkalk unter Vorlage von 20 Cc. titrirter Schwefelsäure (§. 46) und hat man, um keinen Verlust an Ammoniak zu erleiden, nur darauf zu achten, dass die Mischung mit Natronkalk möglichst rasch erfolge und der Säureapparat sogleich vorgelegt werde.

7. Um das im Perugano fertig gebildete Ammoniak zu bestimmen, kann man entweder 1 Grm. Substanz mit gebrannter Magnesia*) abdestilliren, analog dem in §. 48 angegebenen Verfahren, oder aber 1 Grm. der fein zerriebenen Substanz nach Schliessung in einer flachen (Krystallisir-) Schale mit Kalkmilch übergiessen, rasch unter eine luftdicht schliessende Glasglocke bringen, unter welche man in einer gleichfalls möglichst flachen Schale 25 Cc. titrirter Schwefelsäure gestellt hat, und das in 48 Stunden entwickelte und von der Schwefelsäure absorbirte Ammoniak durch Rücktitriren mit Natronlauge ermitteln.

8. Zur Bestimmung des Chlors fällt man 100 Cc. der in 4. erhaltenen Lösung mit Silbernitrat (§. 56 a., 8.).

9. Um Sand und Kieselsäure zu bestimmen, dient die in 2. erhaltene Asche. Man löst in Salzsäure, verdampft auf dem Wasserbad zur Trockne, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen, nimmt wieder in Salzsäure auf, filtrirt in einen Viertelliterkolben, und wäscht mit heissem Wasser aus bis zum Verschwinden der sauren Reaction. Der getrocknete Rückstand giebt nach dem Glühen Sand und Kieselsäure; das Filtrat füllt man nach dem Abkühlen mit Wasser auf 250 Cc. auf und mischt.

10. 100 Cc. des in 9. erhaltenen Filtrats werden zur Bestimmung der Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt (§. 56 a., 7.).

11. In 100 Cc. desselben Filtrats bestimmt man die Alkalien, indem man aus der bis fast zum Sieden erhitzten Flüssigkeit zuerst die Schwefelsäure durch Baryumchlorid fällt, Ammoniak und Ammoniumcarbonat im Ueberschuss und etwas Ammoniumoxalat zusetzt, zur Trockne verdampft, schwach glüht und weiter verfäht, wie in §. 55 a., 8. angegeben wurde.

12. Die Kohlensäure bestimmt man in 5 Grm. mittelst des Kolbe'schen Apparates (§. 50).

13. Die im Perugano nie fehlende Oxalsäure wird auf folgende Weise ermittelt. Man bringt 2 Grm. Guano in das Entwicklungsgefäss eines Kolbe'schen Kohlensäureapparates (§. 50)

*) Sicherer als mit Kalkmilch, um nicht aus den leicht zersetzbaren, organischen Verbindungen in der Wärme Ammoniak zu erzeugen.

und mischt mit überschüssigem Braunstein. Man zersetzt mit überschüssiger, verdünnter Schwefelsäure und fängt die entwickelte Kohlensäure wie gewöhnlich auf. Von der Gesamtmenge der hierbei gefundenen Kohlensäure hat man die in 12. ermittelte, fertig gebildete abzuziehen und den Rest durch Multiplication mit 0,818 ($88 \text{ C O}_2 = 72 \text{ C}_4 \text{ O}_6$) auf Oxalsäureanhydrid umzurechnen.

14. Den Gehalt an Harnsäure erfährt man, wenn man 2 Grm. Guano auf dem Filter mit Wasser auswäscht, den Rückstand mit schwacher Natronlauge gelinde erwärmt, filtrirt, die Harnsäure durch Ansäuern mit Salzsäure fällt, auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter sammelt, mit kleinen Mengen kalten Wassers auswäscht, wieder bei 100° trocknet und wiegt.

b. Abgekürztes Verfahren.

1. Zur Bestimmung der Phosphorsäure werden 5 Grm. Guano, wie in a., 4. beschrieben, mit der doppelten Menge Sodasalpeter geglüht und auf 250 Cc. Lösung gebracht. Nach Abscheidung der Kieselsäure in 100 Cc., Auffüllen der mit Salpetersäure aufgenommenen Lösung auf das frühere Volumen und Filtriren werden 50 Cc. nach der Molybdänmethode (§. 42) oder nach Methode II. (§. 43) behandelt.

Soll die Phosphorsäure titirt werden, so werden 100 Cc. zur Herstellung einer halbstarke Lösung verwandt (§. 44 β .) und 50 Cc. titirt.

2. Den Stickstoff bestimmt man wie in a., 6.

c. Kennzeichen eines guten Peruguanos und Prüfung auf Verfälschungen.

Aechter Perugvano stellt ein braungelbes, lockeres Pulver dar, welches mit mehr oder weniger grossen, meist leicht zerreiblichen Knollen von hellerer Farbe gemengt ist.

Mit Kalk gemischt entwickelt er, besonders beim Erwärmen, einen starken Ammoniakgeruch.

Beim Einäschern entwickelt guter Guano weisse Dämpfe und intensiven Ammoniakgeruch.

Guter Guano hinterlässt 30 bis 33 Proc. Asche, schlechter 60 bis 80 Proc., absichtlich verfälschter noch mehr. Die Asche muss weiss oder grau aussehen. Eine gelbe oder rothe Färbung deutet auf Verfälschungen mit Lehm, Ziegelmehl, Mergel, Erde. Löst man die Asche in Salpetersäure, so soll nur eine schwache

Entwicklung von Kohlensäure stattfinden und nicht mehr als 3 Proc. des Guanos sollen ungelöst bleiben.

Guter Guano giebt beim Digeriren mit heissem Wasser etwa die Hälfte seines Gewichts an löslichen Verbindungen an das Wasser ab. Bei geringeren Sorten bleiben 80 bis 90 Proc. ungelöst. Die Lösung ist braun gefärbt, wie Madeirawein, bei geringeren Sorten hellgelb.

Der Gehalt an Phosphorsäure sowohl als an Stickstoff beträgt bei gutem Perugvano 13 bis 14 Proc.

Anhang.

Ausser dem Perugvano hat man noch verschiedene, mehr oder weniger stickstoffreiche Guanosorten in den Handel gebracht, von welchen wir hier nur den Angamos-Guano (von der Küste Bolivias), den Lobosguano (von der Lobosinsel, nahe an der peruvianischen Küste), den Itschabogvano (von der Insel Itschabo an der Südwestküste von Afrika) und den Fledermausguano anführen.

Die Untersuchung dieser und ähnlicher Guanosorten geschieht ganz nach den beim Perugvano angegebenen Regeln.

5. Die Phosphatguanosen.

§. 59. Wir fassen unter dieser Bezeichnung diejenigen importirten, phosphorsäurereichen Guanosorten zusammen, bei welchen der Gehalt an Stickstoff fast ganz zurücktritt. Die wichtigsten derselben sind: der Baker-, Enderbury-, Malden-, Howland-, Starbuck-, Jarvis-, Curaçao-, Phönixguano, von den gleichlautenden Inseln des grossen resp. westindischen Oceans stammend, und vor allem der an der bolivianischen Küste gegenwärtig in grossen Mengen gewonnene Mejillonesguano. Indem wir in Betreff des Vorkommens und der Entstehung dieser Guanosorten auf E. Heiden, Lehrbuch der Düngerlehre Bd. II, S. 300 ff., und L. Meyn, Die natürlichen Phosphate S. 135 ff. verweisen, gehen wir gleich zur Besprechung der Analyse derselben über. Wir betrachten hier nur das abgekürzte Verfahren, da es bei diesen phosphatischen Guanosorten fast stets nur auf den Gehalt an Feuchtigkeit, Phosphorsäure und Kohlensäure ankommt. In Betreff der ausführlichen Analyse verweisen wir auf die beim Perugvano angegebenen Regeln, nur sei noch bemerkt, dass man bei einer etwa vorzunehmenden Stickstoffbestimmung mindestens 1,5 Grm. Substanz zur Verbrennung mit Natronkalk verwendet.

Abgekürztes Verfahren.

1. Man trocknet 3 Grm. des Guanos bei 100° bis zum constanten Gewicht und berechnet aus dem Gewichtsverlust die Feuchtigkeit.

2. Will der Fabrikant die Phosphorsäure in den phosphatischen Guanos durch Titriren ermitteln, so werden am sichersten 5 Grm. des Guanos, wie beim Perugano angegeben (§. 58 a., 4.), mit Sodasalpeter geglüht, die salpetersaure Lösung der Schmelze auf 250 Cc. gebracht, 100 Cc. zur Darstellung einer halbstarken Lösung (§. 44 β.) verwandt und 50 Cc. der, nöthigenfalls vom Eisenphosphat abfiltrirten, Flüssigkeit titirt.

Der Analytiker bedient sich jedoch auch hier am besten der Molybdänmethode und kann dann, wie Verfasser an einem anderen Ort gezeigt hat, das Glühen des Guanos mit Sodasalpeter erspart werden, wenn man den Guano mit verdünnter Salpetersäure in der Siedehitze behandelt*). (Die organischen Substanzen werden hierbei soweit zerstört resp. verändert, dass keine Beeinflussung beim Füllen mit Ammoniummolybdat mehr stattfindet, auch löst die Salpetersäure nur Spuren von Kieselsäure auf, so dass das zeitraubende Eindampfen zur Abscheidung der Kieselsäure, welches nach dem Schmelzen mit Sodasalpeter fast stets vorgenommen werden muss, ebenfalls umgangen werden kann.) Der Gang der Analyse gestaltet sich dann wesentlich einfacher wie folgt:

10 Grm. der gut zerriebenen Substanz werden in einem Halbliterkolben mit etwa 100 Cc. Wasser und 40 Cc. Salpetersäure übergossen und eine halbe Stunde zum Sieden erhitzt. Nach dem Verdünnen auf etwa 400 Cc., Abkühlen, Auffüllen zur Marke, Umschütteln und Abfiltriren durch ein trocknes Faltenfilter werden 25 Cc. mit Ammoniummolybdat gefällt (§. 42).

3. Die Kohlensäure bestimmt man in 3 bis 5 Grm. Substanz mittelst des Geissler'schen Apparats (§. 51).

6. Knochenmehl.

§. 60. Das Knochenmehl kommt, je nachdem es durch Stampfen mehr oder weniger frischer Knochen, oder durch Mahlen der entfetteten und der Einwirkung gespannter Wasserdämpfe ausgesetzten Knochen dargestellt worden ist, in zwei wesentlich verschiedenen Zuständen als „rohes“ und als „gedämpftes“ Knochen-

*) Vergl. Zeitschr. f. analyt. Chem. XIV, S. 301.

mehl in den Handel. Die chemische Analyse ist für beide Sorten die nämliche.

a. Ausführliche Analyse.

1. Durch Trocknen von 2 bis 3 Grm. Knochenmehl bei 100° bis zum constanten Gewicht bestimmt man die Feuchtigkeit.

2. 5 Grm. des nöthigenfalls feiner zerstoßenen Knochenmehls werden im Platintiegel anfangs gelinde erhitzt, bis keine Destillationsproducte mehr entweichen, sodann im schief gelegten Tiegel schwach geglüht, bis der Rückstand weiss gebrannt ist, mit Ammoniumcarbonat befeuchtet, getrocknet, schwach geglüht und die Asche gewogen. Nach Abzug derselben plus der in 1. gefundenen Feuchtigkeit von dem Gesamtgewicht erhält man die Menge der organischen Substanzen.

3. Die in 2. erhaltene Asche löst man unter Erwärmen mit Wasser und 15 Cc. Salpetersäure, filtrirt in einen Viertelliterkolben und wäscht mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus. Der getrocknete und geglühte Rückstand giebt den vorhandenen Sand (und Thon) an. Das Filtrat füllt man nach dem Abkühlen mit Wasser auf 250 Cc. auf und mischt.

4. In 50 Cc. des in 3. erhaltenen Filtrats fällt man das Eisenoxyd mit Ammoniak und Essigsäure und im Filtrat vom basischen Eisenphosphat den Kalk mit Ammoniumoxalat (§. 55. a., 5. und 6.).

5. Die Phosphorsäure bestimmt man entweder in dem in 4. erhaltenen Filtrat vom Kalk durch Zufügen von Ammoniak, bis die Flüssigkeit annähernd 2,5 Proc. davon enthält und 20 Cc. Magnesiumgemisch, unter Berücksichtigung der in 4. erhaltenen, an Eisen gebundenen Phosphorsäuremenge, oder durch Fällen von 25 Cc. des in 3. erhaltenen Filtrats mit Ammoniummolybdat, oder endlich durch Titriren mit Uranlösung unter Herstellung einer halb-starken Lösung (§. 44. β.).

6. Der Stickstoff wird durch Verbrennen von 1 Grm. Substanz mit Natronkalk unter Vorlage von 20 Cc. titrirter Schwefelsäure ermittelt (§. 46).

7. Die Kohlensäure bestimmt man in 5 Grm. Substanz mittelst des Kolbe'schen Apparats (§. 50).

b. Abgekürztes Verfahren.

1. 5 Grm. Knochenmehl werden, wie in a., 2. angegeben, verascht, wobei es nicht nothwendig ist, alle kohligen Theile sorgfältig zu verbrennen, die Asche in einen Viertelliterkolben gespült und mit 15 Cc. Salpetersäure unter Erwärmen gelöst. Nach dem Ver-

dünnen, Abkühlen, Auffüllen mit Wasser bis zur Marke und Umschütteln filtrirt man ohne Berücksichtigung des ungelösten Rückstandes durch ein trocknes Faltenfilter ab und bestimmt die Phosphorsäure durch Titriren mit Uranlösung nach §. 44. β.

2. Man bestimmt den Stickstoff wie in a., 6.

Anmerkung. Für technische Prüfungen führt auch folgende Methode der Phosphorsäurebestimmung rasch und ziemlich genau zum Ziel. 10 Grm. Knochenmehl werden in einem Halbliterkolben direct mit etwa 100 Cc. Wasser und 40 Cc. Salpetersäure eine Stunde zum Sieden erhitzt, indem man das an den Wandungen des Kolbens Haftende von Zeit zu Zeit abspült. Man verdünnt mit Wasser, füllt nach dem Abkühlen zur Marke auf und schüttelt gut um. 100 Cc. der filtrirten Flüssigkeit dienen zur Herstellung der halbstarken Lösung (§. 44. β.) und kann letztere sogleich titirt werden, da in einer so gewonnenen Lösung von reinem Knochenmehl durch Natriumacetat kein Eisenphosphat ausgeschieden wird.

c. Kennzeichen eines guten Knochenmehls und Prüfung auf Verfälschungen.

Das rohe Knochenmehl ist von mehr oder weniger grobsplittriger Beschaffenheit und besitzt einen relativ hohen Gehalt an Fett und leimgebenden Substanzen, während das gedämpfte Knochenmehl von weit feinerer Zertheilung, fast ganz entfettet und ärmer an leimgebender Substanz ist. Hieraus folgt, dass der Gehalt an Phosphorsäure und Stickstoff bei beiden Knochenmehlarten verschieden ist, und zwar schwankt derselbe etwa zwischen folgenden Grenzen:

I. Rohes Knochenmehl.	II. Gedämpftes Knochenmehl.
19 bis 21 Proc. Phosphorsäure.	21 bis 26 Proc. Phosphorsäure.
4,8 „ 4 „ Stickstoff.	4 „ 2,5 „ Stickstoff.

Für die Werthbestimmung des Knochenmehls ist auch der Grad der Vertheilung von Wichtigkeit. Man beurtheilt diesen am besten, indem man 100 Grm. des Knochenmehls durch Siebe von bestimmter Maschenweite schüttelt und die einzelnen Sorten wiegt. Man benutzt dazu drei Siebe, von welchen Nr. I. pro Quadratcentimeter 1089 Maschen, Nr. II. 484 Maschen, Nr. III. 256 Maschen enthält*). Der auf dem Sieb Nr. III. verbleibende Rest wird als Nr. IV. bezeichnet.

Der Glühverlust soll bei gutem Knochenmehl wenigstens 31 Proc. betragen und kann auf 40 bis gegen 50 Proc. steigen. Der in Säure unlösliche Rückstand (Sand) soll höchstens 4 Proc., der Gehalt an Calciumcarbonat höchstens 8 Proc. erreichen.

*) Derartige Siebsätze liefert Mechanicus Hegershoff in Leipzig.

Das Knochenmehl ist eines der am häufigsten verfälschten Düngemittel, und kommen besonders Zusätze von Sand, Asche, Gyps, kohlensaurem Calcium (Mergel, Austernschalen), Sägemehl, Steinnussabfällen, Phosphorit und Koprolithen vor. Verfälschungen mit Sand, Asche, Gyps und kohlensaurem Calcium vermehren die Aschenbestandtheile und den in Säure unlöslichen Theil und vermindern sowohl den Phosphorsäure- als den Stickstoffgehalt.

Sägemehl und Steinnuss (besonders im rohen Knochenmehl) vermindern sowohl den Aschengehalt als den Gehalt an Phosphorsäure und Stickstoff und werden durch concentrirte Schwefelsäure schwarz gefärbt.

Gyps wird leicht dadurch erkannt, dass ein wässriger Auszug des Knochenmehls sowohl durch Baryumchlorid als durch Ammoniumoxalat getrübt wird, Asche und Calciumcarbonat durch eine quantitative Bestimmung der Kohlensäure.

Die den Knochensplittern sonst täuschend ähnlichen Steinnussabfälle (aus Knopffabriken stammend) kann man bei genauem Durchsuchen des Knochenmehls auch dadurch erkennen, dass sich immer Stückchen darunter befinden, an welchen noch Theile der ursprünglichen schwarzen Schale der Steinnuss haften.

Leichter können Verfälschungen mit Phosphorit und Koprolithen übersehen werden, zumal man sogar den durch Zusatz des mineralischen Phosphats herabgedrückten Stickstoffgehalt bisweilen durch Ammoniumsulfat erhöht. Dass aber ein solches Präparat, selbst wenn es den normalen Gehalt eines Knochenmehls an Phosphorsäure und Stickstoff besitzt, hinsichtlich seines Düngewerthes dem reinen Knochenmehl beträchtlich nachsteht, lehrt die einfache Betrachtung, dass die günstigen, düngenden Wirkungen des Knochenmehls auf dem Löslichwerden des Calciumphosphats beim Faulen der Leimsubstanzen beruhen, der Gehalt an letzteren aber gerade durch die betreffenden Zusätze wesentlich vermindert wird. Phosphorit und Koprolithen werden nun im Knochenmehl besonders an dem höheren Eisengehalt erkannt, der bei reinem Knochenmehl nicht mehr wie 0,2 Proc. beträgt, bei Zusatz der genannten Materialien aber beträchtlich höher wird. Enthält das Knochenmehl Lahnphosphorit, so zeigt die Asche eine röthliche Färbung. Koprolithen erhöhen ferner den Gehalt an Calciumcarbonat über das normale Mass von höchstens 8 Proc. Als charakteristisch hat Verfasser auch stets beobachtet, dass die salpetersaure Lösung von reinem Knochenmehl (vergl. unter b. Anmerkung) durch überschüssiges Natriumacetat nicht verändert wird, bei Zusatz fremder Materialien aber, die mehr Eisen enthalten, als den

Knochen resp. dem den Knochen anhaftenden Blut eigen ist, sogleich getrübt oder gefällt wird.

7. Fischguano. Fleischmehl.

§. 61. Von dem durch Dämpfen, Trocknen und Mahlen unbrauchbarer Fische dargestellten Fischguano kommen verschiedene Sorten im Handel vor, nämlich englischer, französischer, neufundländischer, norwegischer, ostpreussischer, portugiesischer, Helgoländer Fischguano und sogenannter Granatguano. Die in Deutschland am meisten verwendeten Sorten sind der norwegische Fischguano und der Granatguano. Ersterer stellt ein ziemlich grobsplittriges, dem Sägemehl ähnliches Pulver dar, welches gegenwärtig (1875) mit

12 bis 14 Proc. Phosphorsäure und

ca. 8 Proc. Stickstoff

verkauft wird.

Der Granatguano, ein aus den Granaten — kleinen, an der Nordseeküste in grossen Mengen vorkommenden Krebsen — dargestelltes Material, bildet ein gelbliches Mehl mit schimmernden Partikelchen, die von den Schalen der Thiere herrühren, und enthält ursprünglich 11 Proc. Stickstoff und 2,5 Proc. Phosphorsäure. Durch Zusatz von Knochenmehl ertheilt man ihm einen Gehalt von ca. 12 Proc. Phosphorsäure und 7 Proc. Stickstoff.

Von Fleischmehl finden sich besonders zwei Sorten im Handel, je nachdem es durch Verarbeitung von gefallenen Thieren oder aus den Abfällen und Rückständen der Fleischextract-Fabrikation (Fray-Bentos, Südamerika) gewonnen worden ist. Es enthält

6 bis 7,5 Proc. Stickstoff

17 „ 11 Proc. Phosphorsäure.

Die Analyse der Fischguano- und Fleischmehl-sorten erfolgt ganz wie die des Knochenmehls und kann daher in dieser Beziehung auf das beim Knochenmehl Gesagte verwiesen werden.

Anhang.

Es möge hier auch noch eines aus menschlichen Fäcalstoffen dargestellten künstlichen Düngemittels, der Poudrette (Urat), gedacht sein. Dieselbe stellt ein graues oder braunes Pulver dar von schwankendem, meist ziemlich niedrigem Gehalt, da den ursprünglich reichhaltigeren Fäcalmassen beträchtliche Mengen anderer Stoffe zugesetzt werden, um den nöthigen Grad von Trockenheit zu erzielen. Zur Beurtheilung ihres Werthes nimmt man eine Bestim-

mung von Stickstoff, Phosphorsäure und Kali vor. Erstere beiden bestimmt man, wie beim Knochenmehl angegeben wurde. Zur Bestimmung des Kalis verwendet man 100 Cc. der Aschenlösung und verfährt wie beim Perugano (§. 58 a., 11).

8. Blutmehl, Hornmehl, Lederschnitzel, Leimabfälle, Wollstaub, Talggrieben und ähnliche Abfallproducte.

§. 62. Diese Materialien verdanken ihren Werth hauptsächlich ihrem Stickstoffgehalt. Zu ihrer Werthbestimmung nimmt man daher gewöhnlich nur folgende Bestimmungen vor.

1. Durch Trocknen von 2 bis 3 Grm. bei 100° bis zum constanten Gewicht bestimmt man den Wassergehalt.

2. Zur Stickstoffbestimmung (Verbrennung mit Natronkalk §. 46) verwendet man

bei Blut	}	0,4 bis 0,5 Grm.
„ trocknen Fettgrieben		
„ Hornmehl	}	0,5 „ 0,6 „
„ Ledermehl		
„ Leimabfällen	}	1 Grm.
„ Wollstaub		

Man verwende die Substanz so fein gepulvert, als es das Material erlaubt.

3. Will man auch die meist nur geringe Menge der Phosphorsäure und sonstige Aschenbestandtheile bestimmen, so werden 5 Grm. im Platintiegel verascht und wie beim Knochenmehl behandelt.

9. Chilispeter.

§. 63. Der vorzugsweise an der Küste von Chili und Peru gewonnene Natron- oder Chilispeter wird gegenwärtig vielfach zur Düngung (als Kopfdung) angewandt und bildet daher, zumal er nicht selten in betrügerischer Absicht mit anderen Salzen vermischt wird, oft den Gegenstand der chemischen Analyse.

a. Ausführliche Analyse.

1. Man bestimmt die Feuchtigkeit von 3 Grm. durch Trocknen bei 100° bis zum constanten Gewicht (vergl. auch b., 1.).

2. 20 Grm. werden in heissem Wasser gelöst, in eine Literflasche durch ein bei 110° getrocknetes, gewogenes Filter abfiltrirt und mit heissem Wasser ausgewaschen. Durch Wiegen des wieder bei 110°

getrockneten Filters erhält man Sand und thonige Bestandtheile und etwaige organische Substanzen und aus der Gewichts-differenz des geglühten Rückstandes die organischen Substanzen allein. Das abgekühlte Filtrat füllt man mit Wasser auf 1000 Cc. auf und mischt durch Umschütteln.

3. 200 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats werden mit Salzsäure angesäuert, worauf man durch Baryumchlorid die Schwefelsäure fällt (§. 56 a., 7.).

4. 200 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats liefern, mit etwas Salpetersäure und Silbernitrat versetzt, das Chlor (§. 56 a., 8.).

5. In 250 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats bestimmt man den Kalk durch Fällen mit etwas Ammoniak und Ammoniumoxalat in der Siedhitze und im Filtrat nach Zusatz von Ammoniak bis zu 2,5 procentigem Gehalt, die Magnesia durch etwas Natriumphosphat.

6. Ein etwaiger Kaligehalt im Chilisalpeter wird bestimmt, indem man 100 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats in eine Massflasche von 200 Cc. abmisst, mit Salzsäure ansäuert, in der Siedhitze mit etwas Baryumchlorid die Schwefelsäure fällt, abkühlt, auf 200 Cc. auffüllt, mischt, durch ein trocknes Faltenfilter filtrirt, 100 Cc. in einer Porzellanschale mit 20 Cc. Platinchlorid eindampft und wie in §. 49 weiter verfährt.

7. Das Natron lässt sich entweder durch Rechnung finden, oder in der Weise, dass man 50 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats in einer gewogenen Platinschale mit 2 Cc. concentrirter Schwefelsäure zur Trockne verdampft, glüht, und den Rückstand in der bedeckten Schale wiederholt mit Stückchen von Ammoniumcarbonat glüht, bis das Gewicht constant bleibt. Nach Abzug der Summe des Kalium-, Magnesium- und Calciumsulfats, welche man aus den in 5. und 6. gefundenen Basen berechnet, von dem Gesamtgewicht erhält man das Natriumsulfat, aus welchem sich das Natron durch Multiplication mit 0,437 berechnet.

8. Die Salpetersäure ergibt sich aus der Differenz, wenn man die Summe der Procentzahlen aller anderen Bestandtheile von 100 abzieht, oder sie wird wie in b., 2. bestimmt.

b. Abgekürztes Verfahren.

1. Durch Trocknen von 3 Grm. der fein zerriebenen Substanz bei 100° bis zum constanten Gewicht bestimmt man den Wassergehalt. Liegen Verfälschungen mit Materialien vor, deren Wasser bei 100° nicht vollständig entweicht (vergl. c.), so muss das Wasser,

damit die in 2. zu beschreibende Bestimmung der Salpetersäure ein richtiges Resultat ergebe, durch Erhitzen der Substanz im bedeckten Platintiegel bis zu kaum sichtbarem Glühen bestimmt werden.

2. Die Salpetersäure resp. den Stickstoff ermittelt man in folgender Weise. Man bringt 10 Grm. mit Salpetersalzsäure extrahirten und völlig ausgewaschenen, feinen Quarzsand in einen geräumigen Platintiegel, glüht stark und wiegt. Hierauf wiegt man möglichst rasch 1 bis 1,5 Grm. des fein zerriebenen Chilisalpeters hinzu, mischt sorgfältig und erhitzt so stark, dass ungefähr ein Drittel des Tiegels zum Glühen kommt, bis das Gewicht constant bleibt. Dies ist gewöhnlich nach 4 bis 6 Stunden der Fall. Der Gewichtsverlust weniger dem in 1. gefundenen Wasser giebt den Gehalt an Salpetersäureanhydrid (N_2O_5) an. Durch Multiplication desselben mit 0,2592 erhält man den Stickstoff.

c. Verfälschungen des Chilisalpeters.

Der Chilisalpeter wird besonders durch Kochsalz, Glaubersalz, Bittersalz, Soda, Kainit und Kalisalze überhaupt verfälscht. Die Erkennung dieser Zusätze ist durchgehends eine sehr einfache. Es giebt nämlich in der wässerigen Lösung des Salpeters

a. bei Gegenwart von Kochsalz und Kainit, nach dem Ansäuern mit Salpetersäure, Silbernitrat eine reichliche Fällung von Silberchlorid,

b. bei Glaubersalz, Bittersalz, Kainit und Kalisalzen überhaupt, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, Baryumchlorid eine starke Fällung von Baryumsulfat, bei Bittersalz und Kainit ausserdem Natriumphosphat und Ammoniak eine starke krystallinische Fällung von Ammonium-Magnesiumphosphat,

c. bei Sodazusatz Salzsäure durch Entwicklung von Kohlensäure ein lebhaftes Aufbrausen.

10. Schwefelsaures Ammoniak (Ammoniumsulfat).

§. 64. Von den im Handel vorkommenden Ammoniumsalzen kommt für Düngezwecke nur das schwefelsaure Salz in Betracht, da dieses allein in grösseren Mengen bei der Fabrikation von Leuchtgas und anderen Industriezweigen gewonnen wird und den Stickstoff in einer für das Pflanzenwachsthum sehr geeigneten Form enthält.

a. Ausführliche Analyse.

1. Man bestimmt die Feuchtigkeit durch Trocknen von 3 Grm. Substanz bei 100° bis zum constanten Gewicht.

2. Man löst 10 Grm. in wenig Wasser, filtrirt durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter in eine Halbliterflasche und wäscht mit heissem Wasser aus, bis das Filtrat durch Baryumchlorid nicht mehr getrübt wird. Die Gewichtszunahme des wieder bei 100° getrockneten Filters ergibt das in Wasser Unlösliche. Durch Veraschen und Wiegen dieses Rückstandes erhält man den Sand und Thon. Das Filtrat füllt man nach dem Abkühlen mit Wasser auf 500 Cc. auf und mischt durch Umschütteln.

3. In 50 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats wird, nach dem Ansäuern mit einigen Tropfen Salzsäure, die Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt (§. 56 a. 7.).

4. 25 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats werden zur Bestimmung des Ammoniaks mit Kalkmilch destillirt (§. 48). Aus dem gefundenen Stickstoff berechnet man das Ammoniak durch Multiplication mit 1,214. — Die bei der Destillation gefundene Zahl kann man controlliren, indem man 0,6 bis 0,7 Grm. Substanz unter Vorlage von 25 Cc. titrirter Schwefelsäure mit Natronkalk verbrennt (§. 46), wobei man, um Verlust an Ammoniak zu vermeiden, nur darauf zu achten hat, dass die Mischung mit Natronkalk soviel als möglich beschleunigt werde.

5. Etwa vorhandenes Chlor bestimmt man in 50 bis 100 Cc. nach dem Ansäuern mit Salpetersäure nach §. 56 a. 8.

6. Eisenoxyd wird durch Fällen von 100 Cc. mit Ammoniak bestimmt. Der filtrirte, ausgewaschene, getrocknete und geglühte Niederschlag giebt direct das vorhandene Eisenoxyd an.

7. Kalk und Magnesia, wenn vorhanden, bestimmt man in 100 Cc. nach §. 63 a. 5., bei Gegenwart von Eisenoxyd im Filtrat von 6.

8. Kali und Natron, wenn vorhanden, werden in 100 Cc. nach §. 58 a. 11. bestimmt.

b. Abgekürztes Verfahren.

1. Man bestimmt die Feuchtigkeit wie in a. 1.

2. Zur Bestimmung des Stickstoffs werden 10 Grm. Substanz in einem Halbliterkolben mit Wasser übergossen, nach dem Lösen zur Marke aufgefüllt, umgeschüttelt, durch ein trocknes Faltenfilter

filtrirt und 25 Cc. mit Kalkmilch destillirt (§. 48). (Enthält die Lösung nur geringe Mengen suspendirter Stoffe, so kann man dieselbe auch direct, ohne zu filtriren, verwenden.)

c. Verfälschungen und Verunreinigungen des schwefelsauren Ammoniaks.

Die guten Sorten des schwefelsauren Ammoniaks sind fast weiss oder ganz weiss und enthalten 20 bis 21 Proc. Stickstoff in Form von Ammoniak.

Verfälschungen kommen hauptsächlich mit Kochsalz, Kalisalzen, Glaubersalz, Soda vor, die leicht durch den beträchtlichen Gehalt an Chlor, Kali, Natron, Kohlensäure, wie beim Chilisalpeter angegeben, erkannt werden.

Von Verunreinigungen, die namentlich in den als „rohes schwefelsaures Ammoniak“ in den Handel gebrachten Sorten vorkommen, sind hauptsächlich Verbindungen des Radicals Sulfo cyan (Rhodan) mit den Alkalien, gewöhnlich Ammoniumsulfocyanat (Rhodanammonium), und Ferrooxyd (Eisenoxydul) anzuführen. Da dieselben schädlich auf das Pflanzenwachsthum wirken, so sollte die Prüfung darauf niemals unterlassen werden. Man erkennt sie leicht durch die in §. 54, 8. und 10. angegebenen Reactionen.

Seit Verfasser über die schädlichen Wirkungen der Sulfo cyan- (Rhodan-) Verbindungen auf das Pflanzenwachsthum einen eclatanten Fall veröffentlichte *) sind wiederholt ähnliche Beobachtungen mit rhodanhaltigen Ammoniaksalzen gemacht worden **). Es tritt daher, da die Wirkung solcher unreiner Ammoniaksalze von dem Procentsatz der beigemengten Verunreinigungen abhängig ist, bisweilen an den Chemiker die Aufgabe heran, das Rhodan quantitativ zu bestimmen. Es geschieht dies einfach dadurch, dass man in einer Portion den Gehalt an Schwefelsäure auf gewöhnliche Weise bestimmt und in einer zweiten Portion, nachdem man den Schwefel des Rhodans mit Salzsäure und Salpetersäure in der Wärme zu Schwefelsäure oxydirt hat, ebenfalls eine Schwefelsäurebestimmung vornimmt. Das im zweiten Fall gefundene Plus an Schwefelsäure entspricht dem vorhandenen Rhodan ($40 \text{ S O}_3 = 58 \text{ CNS}$). Sind keine anderen Verbindungen vorhanden, die

*) Landw. Vers.-Stat. 15, 230.

**) Vergl. z. B. P. Wagner, Bericht über die Arbeiten der landw. Versuchsstation zu Darmstadt 1874, S. 69.

beim Verbrennen Ammoniak bilden können, so kann man auch eine Verbrennung mit Natronkalk vornehmen und das Plus an Stickstoff, welches man gegenüber der durch Destillation mit Kalkmilch ermittelten Menge findet, auf Rhodan berechnen (14 N = 58 CNS).

11. Gaswasser.

§. 65. In dem theils bei der Bereitung von Leuchtgas aus Steinkohlen, theils bei der trocknen Destillation von Thierstoffen (Knochen) gewonnenen Gaswasser soll nicht selten behufs Verarbeitung auf schwefelsaures Ammoniak der Gehalt an Ammoniak bestimmt werden. Gewöhnlich sind die betreffenden Flüssigkeiten so stark gefärbt und durch Theer, brenzliche Oele etc. verunreinigt, dass man den Ammoniakgehalt nicht durch directes Titriren ermitteln kann. Man verdünnt dann die Flüssigkeit in passender Weise — specielle Vorschriften lassen sich hierbei nicht geben, da der Ammoniakgehalt ein sehr verschiedener sein kann — und destillirt 25 oder 50 Cc. mit Kalkmilch ab (§. 48.).

12. Kalisalze.

§. 66. Von den Stassfurter Abraumsalzen und Kaliumpräparaten werden hauptsächlich die folgenden mit nebenverzeichneten Gehalten in den Düngerhandel gebracht:

Bezeichnung.	K ₂ O Proc.	K ₂ SO ₄ Proc.	K Cl Proc.	Mg SO ₄ Proc.	Na Cl Proc.
Rohes schwefelsaures Kali .	9 — 12	18 — 20	—	15 — 25	35 — 55
Rohe schwefelsaure Kali-Magnesia (Kainit, mit ca. 17 Proc. Mg Cl ₂)	15 — 18	28 — 32	—	12 — 20	25 — 40
Raffinirte schwefelsaure Kali-Magnesia	29 — 30	54 — 57	—	32 — 39	2 — 6
Concentrirter Kalidünger . .	25	20 — 22	20 — 22	10	20 — 35
Dreifach concentrirter Kalidünger	30 — 33	—	48 — 50	5 — 10	30 — 50
Fünffach concentrirter Kalidünger	50 — 53	—	80	—	10 — 20
Raffinirtes schwefels. Kali	38	70	—	5 — 10	2 — 8
Kalihaltige schwefels. Kalk-Magnesia	4 — 5	6 — 8	—	35 — 40	—
Einstreusalz	6 — 7	10 — 12	—	15 — 20	60 — 70

Diese Salze können sämmtlich nach dem unten zu gebenden Schema analysirt werden, nur wird man je nach den verschiedenen Sorten bei der Bestimmung der einzelnen Bestandtheile die abzumessenden Portionen modificiren.

a. Ausführliche Analyse.

1. 3 bis 4 Grm. des fein zerriebenen Salzes werden in einem bedeckten Platintiegel bis zu kaum sichtbarem Glühen erhitzt und aus dem Gewichtsverlust der Wassergehalt berechnet.

2. Man digerirt 10 Grm. mit heissem Wasser, filtrirt die Lösung in einen Halbliterkolben und wäscht den Rückstand auf dem Filter mit heissem Wasser aus. Nach dem Einäschern des Filters und Wiegen erhält man den in Wasser unlöslichen Theil, der meist nur aus Sand und Thon besteht. Das Filtrat füllt man nach dem Abkühlen mit Wasser zur Marke auf und mischt durch Umschütteln.

Enthält der in Wasser unlösliche Theil Gyps, und soll dieser bestimmt werden, so digerirt man nach dem Glühen und Wiegen mit verdünnter Salzsäure in der Wärme, solange sich noch etwas löst, übersättigt die filtrirte Lösung mit Ammoniak, filtrirt den etwa entstehenden geringen Niederschlag von Eisenoxyd und Thonerde ab, fällt im Filtrat den Kalk durch Ammoniumoxalat und im Filtrat vom Kalk, nach dem Ansäuern mit Salzsäure, die Schwefelsäure durch Baryumchlorid.

3. In 100 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats wird der Kalk mit Ammoniumoxalat gefällt und im Filtrat vom Kalk, nach Ammoniakzusatz bis zu 2,5 Proc. Gehalt, die Magnesia durch Natriumphosphat (§. 55 a. 6. u. 7.).

4. In 50 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure durch Baryumchlorid gefällt (§. 56 a. 7.).

5. 50 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats werden mit Salpetersäure angesäuert und das Chlor durch Silbernitrat gefällt (§. 56 a. 8.).

6. Zur Bestimmung des Kalis misst man 100 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats in eine Massflasche von 200 Cc. ab, säuert mit Salzsäure an, erhitzt zum Sieden und setzt tropfenweise Baryumchlorid zu. Das Baryumsulfat setzt sich fast augenblicklich ab, wodurch es gelingt, fast jeden Ueberschuss von Baryumchlorid zu vermeiden. Nachdem die Ausfällung beendet ist, kühlt man ab, füllt mit Wasser bis zur Marke auf, mischt durch Umschütteln, filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter ab, misst vom Filtrat 100 Cc. in eine Porzellanschale ab, fügt 20 Cc. Platinchlorid (§. 17) zu und verfährt weiter wie in §. 49 angegeben wurde.

7. Das Natron (resp. Natriumchlorid) findet man durch Rechnung.

b. Abgekürztes Verfahren.

1. Man bestimmt den Wassergehalt wie in a. 1.
2. 10 Grm. des Kalisalzes werden in einem Halbliterkolben mit Wasser in der Wärme digerirt, nach dem Abkühlen mit Wasser zur Marke aufgefüllt, durch Umschütteln gemischt, ohne Berücksichtigung des Ungelösten durch ein trocknes Faltenfilter filtrirt und zur Bestimmung des Kalis 100 Cc. genau wie in a. 6. behandelt.

13. Schwefelsäure.

§. 67. Die zu technischen Zwecken verwendete Schwefelsäure wird im Handel gewöhnlich nach Baumé'schen Graden verkauft, und zwar kommt vorzugsweise Schwefelsäure von 50, 60 und 66° B. (Grad Baumé), entsprechend etwa 52, 65 und 80 Proc. SO_3 , zum Verkauf. Zur Fabrikation der Superphosphate dient fast stets die 50 grädige „Kammersäure“. Der Fabrikant begnügt sich in der Regel damit, den Gehalt der wässerigen Schwefelsäure mit der Baumé'schen Senkwage nach Graden zu ermitteln, doch kann dies Verfahren keinen Anspruch auf Genauigkeit machen. Ebenso wenig erhält man durch Bestimmung des specifischen Gewichts mittelst der Aräometer, wie sie gewöhnlich von den Mechanikern geliefert werden, genaue Zahlen. Besser ist das folgende Verfahren.

Ein trocknes, mit einem Kork verschlossenes Kölbchen von 100 Cc., dessen Marke durch Einwiegen von 100 Grm. destillirten Wassers bei 15° C. hergestellt worden ist, wird genau gewogen, mit der zu untersuchenden Schwefelsäure, die man auf die Temperatur von 15° C. gebracht hat, bis zur Marke gefüllt, das an den Wandungen des Kolbenhalses Haftende sorgfältig mit Fliesspapier abgewischt, mit dem Kork verschlossen und wieder gewogen. Rückt man in der Zahl, welche die Gewichtszunahme in Grammen angiebt, das Komma um zwei Stellen nach links, so erhält man unmittelbar das specifische Gewicht der Säure und erfährt den procentischen Gehalt aus der folgenden Tabelle I. Wir fügen auch noch eine zweite Tabelle zur Vergleichung des specifischen Gewichts mit den Baumé'schen Graden bei.

Tabelle I

über das specifische Gewicht der wässerigen Schwefelsäure bei verschiedenem Gehalt an H_2SO_4 und SO_3 , von Bineau, berechnet von Otto für die Temperatur von 15°C .

Specif. Gew.	H_2SO_4	SO_3	Specif. Gew.	H_2SO_4	SO_3
1,8426	100	81,63	1,637	71	57,95
1,842	99	80,81	1,615	70	57,14
1,8406	98	80,00	1,604	69	56,32
1,840	97	79,18	1,592	68	55,59
1,8384	96	78,36	1,580	67	54,69
1,8376	95	77,55	1,578	66	53,87
1,8356	94	76,73	1,557	65	53,05
1,834	93	75,91	1,545	64	52,24
1,831	92	75,10	1,534	63	51,42
1,827	91	74,28	1,523	62	50,61
1,822	90	73,47	1,512	61	49,79
1,816	89	72,65	1,501	60	48,98
1,809	88	71,83	1,490	59	48,16
1,802	87	71,02	1,480	58	47,34
1,794	86	70,10	1,469	57	46,53
1,786	85	69,38	1,4586	56	45,71
1,777	84	68,57	1,448	55	44,89
1,767	83	67,75	1,438	54	44,07
1,756	82	66,94	1,428	53	43,26
1,745	81	66,12	1,418	52	42,45
1,734	80	65,30	1,408	51	41,63
1,722	79	64,48	1,398	50	40,81
1,710	78	63,67	1,3886	49	40,00
1,698	77	62,85	1,379	48	39,18
1,686	76	62,04	1,370	47	38,36
1,675	75	61,22	1,361	46	37,55
1,663	74	60,40	1,351	45	36,73
1,651	73	59,59	1,342	44	35,82
1,639	72	58,77	1,333	43	35,10

Specif. Gew.	H ₂ S O ₄	S O ₃	Specif. Gew.	H ₂ S O ₄	S O ₃
1,324	42	34,28	1,1516	21	17,14
1,315	41	33,47	1,144	20	16,32
1,306	40	32,65	1,136	19	15,51
1,2976	39	31,83	1,129	18	14,69
1,289	38	31,02	1,121	17	13,87
1,281	37	30,20	1,1136	16	13,06
1,272	36	29,38	1,106	15	12,24
1,264	35	28,57	1,098	14	11,42
1,256	34	27,75	1,091	13	10,61
1,2476	33	26,94	1,083	12	9,79
1,239	32	26,12	1,0756	11	8,98
1,231	31	25,30	1,068	10	8,16
1,223	30	24,49	1,061	9	7,34
1,215	29	23,67	1,0536	8	6,53
1,2066	28	22,85	1,0464	7	5,71
1,198	27	22,03	1,039	6	4,89
1,190	26	21,22	1,032	5	4,08
1,182	25	20,40	1,0256	4	3,26
1,174	24	19,58	1,019	3	2,45
1,167	23	18,77	1,013	2	1,63
1,159	22	17,95	1,0064	1	0,82

T a b e l l e II

über den Gehalt der wässerigen Schwefelsäure an H₂SO₄ und SO₃, verglichen mit dem spezifischen Gewicht und den Graden nach Baumé bei 15,5° C.

Specif. Gew.	Grade Baumé.	H ₂ SO ₄	S O ₃	Specif. Gew.	Grade Baumé.	H ₂ SO ₄	S O ₃
1,8485		100	81,54	1,8376		95	77,46
1,8475		99	80,72	1,8336		94	76,65
1,8460	66	98	79,90	1,8290		93	75,83
1,8439		97	79,09	1,8233	65	92	75,02
1,8410		96	78,28	1,8179		91	74,02

Specif. Gew.	Grade Baumé.	H ₂ SO ₄	SO ₃	Specif. Gew.	Grade Baumé.	H ₂ SO ₄	SO ₃
1,8115		90	73,39	1,4265	43	54	44,03
1,8048	64	89	72,57	1,4170	42	53	43,22
1,7962		88	71,75	1,4073		52	42,40
1,7870		87	70,94	1,3977	41	51	41,58
1,7774	63	86	70,12	1,3884	40	50	40,77
1,7673		85	69,31	1,3788	39	49	39,95
1,7570	62	84	68,49	1,3697		48	39,14
1,7465		83	67,68	1,3612	38	47	38,32
1,7360	61	82	66,86	1,3530		46	37,51
1,7245		81	66,05	1,3440	37	45	36,69
1,7120	60	80	65,23	1,3345	36	44	35,83
1,6993	59	79	64,42	1,3255	35	43	35,06
1,6870		78	63,60	1,3165		42	34,25
1,6750	58	77	62,78	1,3080	34	41	33,43
1,6630		76	61,97	1,2999	33	40	32,61
1,6520	57	75	61,15	1,2913		39	31,80
1,6415	56	74	60,34	1,2826	32	38	30,98
1,6321		73	59,52	1,2740	31	37	30,17
1,6204		72	58,71	1,2654	30	36	29,35
1,6090	55	71	57,89	1,2572		35	28,54
1,5975	54	70	57,08	1,2490	29	34	27,72
1,5868		69	56,26	1,2409	28	33	26,91
1,5760	53	68	55,45	1,2334	27	32	26,09
1,5648	52	67	54,63	1,2260		31	25,28
1,5503	51	66	53,82	1,2184	26	30	24,45
1,5390		65	53,00	1,2108	25	29	23,65
1,5280	50	64	52,18	1,2032		28	22,83
1,5170	49	63	51,37	1,1956	24	27	22,01
1,5066		62	50,55	1,1876	23	26	21,20
1,4960	48	61	49,74	1,1792		25	20,38
1,4860	47	60	48,92	1,1706	22	24	19,57
1,4760		59	48,11	1,1626	21	23	18,75
1,4660	46	58	47,29	1,1549	20	22	17,94
1,4560	45	57	46,48	1,1480	19	21	17,12
1,4460	44	56	45,66	1,1410	18	20	16,31
1,4360		55	44,85	1,1330	17	19	15,49

Specif. Gew.	Grade Baumé	H ₂ SO ₄	S O ₃	Specif. Gew.	Grade Baumé	H ₂ SO ₄	S O ₃
1,1246	16	18	14,68	1,0614	9	9	7,34
1,1165	15	17	13,86	1,0544	8	8	6,52
1,1090	14	16	13,05	1,0477	7	7	5,71
1,1019		15	12,23	1,0405	6	6	4,89
1,0953	13	14	11,41	1,0336	5	5	4,08
1,0887	12	13	10,60	1,0268	4	4	3,26
1,0809	11	12	9,78	1,0206	3	3	2,45
1,0743	10	11	8,97	1,0140	2	2	1,63
1,0682		10	8,15	1,0074	1	1	0,82

Gilt es, den Gehalt einer Schwefelsäure genau zu ermitteln, so wiegt man 10 Grm. in einem bedeckten Bechergläschen ab, spült vollständig in einen Halbliterkolben, füllt zur Marke auf, schüttelt um und titirt 25 Cc. mit Natronlauge bis zur Blaufärbung. Der gefundene Stickstoff ist durch Multiplication mit 2,857 auf Schwefelsäure umzurechnen ($14 \text{ N} = 40 \text{ S O}_3$).

14. Salzsäure.

§. 68. An Orten, wo billige Salzsäure zu haben ist, wird bisweilen bei der Darstellung der Superphosphate die Schwefelsäure wenigstens theilweise durch Salzsäure ersetzt. Die Gehaltsbestimmung aus dem specifischen Gewicht geschieht, wie in §. 67 bei der Schwefelsäure angegeben wurde, und findet man aus unten stehender Tabelle die den specifischen Gewichten entsprechenden Procentgehalte an HCl. Soll der Gehalt einer Salzsäure durch Titriren ermittelt werden, so wiegt man 20 Grm. der Säure ab, verdünnt auf 500 Cc. und titirt 25 Cc. mit Natronlauge bis zur Blaufärbung. Den gefundenen Stickstoff rechnet man durch Multiplication mit 2,607 auf Wasserstoffchlorid um ($14 \text{ N} = 36,5 \text{ H Cl}$).

T a b e l l e

von Ure über das specifische Gewicht der wässerigen Salzsäure bei verschiedenem Gehalt an Wasserstoffchlorid für die Temperatur von 15° C.

Specif. Gew.	Procent HCl	Specif. Gew.	Procent HCl	Specif. Gew.	Procent HCl
1,2000	40,777	1,1452	29,359	1,0879	17,941
1,1982	40,369	1,1431	28,951	1,0859	17,534
1,1964	39,961	1,1410	28,544	1,0838	17,126
1,1946	39,554	1,1389	28,136	1,0818	16,718
1,1928	39,146	1,1369	27,728	1,0798	16,310
1,1910	38,738	1,1349	27,321	1,0778	15,902
1,1893	38,330	1,1328	26,913	1,0758	15,494
1,1875	37,923	1,1308	26,505	1,0738	15,087
1,1857	37,516	1,1287	26,098	1,0718	14,679
1,1846	37,108	1,1267	25,690	1,0679	14,271
1,1822	36,700	1,1247	25,282	1,0677	13,863
1,1802	36,292	1,1226	24,874	1,0657	13,456
1,1782	35,884	1,1206	24,466	1,0637	13,049
1,1762	35,476	1,1185	24,058	1,0617	12,641
1,1741	35,068	1,1164	23,650	1,0597	12,233
1,1721	34,660	1,1143	23,242	1,0577	11,825
1,1701	34,252	1,1123	22,834	1,0557	11,418
1,1681	33,845	1,1102	22,426	1,0537	11,010
1,1661	33,437	1,1082	22,019	1,0517	10,602
1,1641	33,029	1,1061	21,611	1,0497	10,194
1,1620	32,621	1,1041	21,203	1,0477	9,786
1,1599	32,213	1,1020	20,796	1,0457	9,379
1,1578	31,805	1,1000	20,388	1,0437	8,971
1,1557	31,398	1,0980	19,980	1,0417	8,563
1,1537	30,990	1,0960	19,572	1,0397	8,155
1,1515	30,582	1,0939	19,165	1,0377	7,747
1,1494	30,174	1,0919	18,757	1,0357	7,340
1,1473	29,767	1,0899	18,349	1,0337	6,932

Specif. Gew.	Procent HCl	Specif. Gew.	Procent HCl	Specif. Gew.	Procent HCl
1,0318	6,524	1,0200	4,078	1,0080	1,631
1,0298	6,116	1,0180	3,670	1,0060	1,124
1,0279	5,709	1,0160	3,262	1,0040	0,816
1,0259	5,301	1,0140	2,854	1,0020	0,408
1,0239	4,893	1,0120	2,447		
1,0220	4,486	1,0100	2,039		

15. Die Superphosphate.

§. 69. Die sämmtlichen im Vorhergehenden besprochenen Phosphate können durch Vermischen mit Schwefelsäure (oder Salzsäure) in Superphosphate übergeführt werden. Es liegt daher auf der Hand, wie verschiedenartig die so gewonnenen Producte sein können. In der Regel finden sich in den Superphosphaten folgende Bestandtheile vor: Calciumsulfat, saures Calciumphosphat, Ferriphosphat, freie Phosphorsäure, Wasser, oft auch Kohle und organische Stoffe. Bei den Mischungsdüngern kommen noch hinzu: Grössere Mengen stickstoffhaltiger organischer Materien (Blut, Hornmehl etc.), Ammoniaksalze, Kalisalze. Alle Superphosphate stimmen aber darin überein, dass sie in Wasser leicht lösliche und darin unlösliche (oder fast unlösliche) Bestandtheile enthalten. Bei der ausführlichen Analyse eines Superphosphats ist daher stets die wässrige Lösung und die saure Lösung desselben getrennt auf ihre Bestandtheile zu untersuchen.

a. Ausführliche Analyse.

1. Man bestimmt die Feuchtigkeit durch Trocknen von 3 Grm. Substanz bei 100° bis zum constanten Gewicht. Durch Erhitzen der Probe auf 180°, bis keine Gewichtsabnahme mehr stattfindet, erfährt man das chemisch gebundene Wasser (Wassergehalt des Gypses).

2. Man reibt 10 Grm. Superphosphat in einem Porzellanmörser mit Ausguss mit wenig kaltem Wasser an bis zur vollständigen Zertheilung aller Klümpchen, doch ohne starkes Aufdrücken, lässt kurze Zeit absetzen, giesst durch ein bei 100° getrocknetes, gewogenes Filter und fängt das Filtrat in einem Halbliterkolben auf, schlämmt noch zweimal mit wenig kaltem Wasser

ab, spült zuletzt auch den Rückstand vollständig auf das Filter und wäscht mit kaltem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Entsteht durch Ausscheidung von Calcium- oder Ferriphosphat eine Trübung im Filtrat, so fügt man einige Tropfen Salpetersäure hinzu, bis sich die Flüssigkeit wieder klärt, füllt mit Wasser zur Marke auf und mischt durch Umschütteln. Wiegt man das sammt Inhalt bei 100° getrocknete Filter, so erhält man die Gesammtmenge der in Wasser unlöslichen Stoffe. Durch Verbrennen des Filters und gelindes Glühen bei Luftzutritt erhält man aus dem Gewichtsverlust das chemisch gebundene Wasser plus organische Substanzen und Kohle und nach Abzug des in 1. gefundenen chemisch gebundenen Wassers letztere beiden allein.

3. 50 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats werden zur Abstumpfung der freien Säure mit etwas Ammoniak versetzt und hierauf mit Salpetersäure im Ueberschuss. Man fällt dann die in Wasser lösliche Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat (§. 42).

4. In 50 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats bestimmt man Eisenoxyd, Kalk und Magnesia nach §. 55, 5., 6. und 7.

5. In 50 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats wird nach dem Ansäuern mit Salzsäure die Schwefelsäure durch Baryumchlorid gefällt (§. 56 a. 7.).

6. In 100 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats wird nach dem Ansäuern mit Salpetersäure das Chlor mit Silbernitrat gefällt (§. 56, a. 8.).

7. 50 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats verdampft man in einer Platinschale mit überschüssiger Kalkmilch zur Trockne und glüht schwach. Den Rückstand kocht man wiederholt mit Wasser aus, indem man durch ein Filter decantirt, wäscht aus, fällt im Filtrat die Schwefelsäure mit Baryumchlorid, hierauf, ohne erst abzufiltriren, das überschüssige Baryumchlorid und den Kalk durch Ammoniumcarbonat und etwas Ammoniumoxalat, filtrirt, wäscht aus, dampft in einer gewogenen Platinschale ein und verfährt weiter nach §. 55 a. 8., indem man zuerst die Summe der Alkalichloride und dann das Kali mittelst Platinchlorid bestimmt. Das Natron ergibt sich aus der Differenz.

8. Zur Bestimmung des fertig gebildeten Ammoniaks werden 50 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats (oder direct 1 Grm. Substanz) mit Kalkmilch destillirt (§. 48).

9. Die Gesammtmenge des Stickstoffs bestimmt man durch Verbrennen von 1 Grm. Substanz mit Natronkalk unter Vorlage von 20 Cc. titrirter Schwefelsäure.

10. Den in 2. erhaltenen Glührückstand der in Wasser un-

gelösten Substanzen kocht man wiederholt mit verdünnter Salzsäure aus, filtrirt in einen Halbliterkolben und wäscht mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus. Nach dem Abkühlen füllt man mit Wasser auf 500 Cc. auf und mischt durch Umschütteln. Durch Trocknen und Glühen des ungelösten Rückstandes erhält man den vorhandenen Sand und Thon.

11. In 50 Cc. des in 10. erhaltenen Filtrats fällt man die Schwefelsäure mit Baryumchlorid (§. 56 a. 7.).

12. In weiteren 50 Cc. des in 10. erhaltenen Filtrats werden Eisenoxyd, Kalk und Magnesia wie in §. 55 5., 6. und 7. bestimmt.

13. 100 Cc. des in 10. erhaltenen Filtrats werden zur Abscheidung der Kieselsäure wie in §. 55, a. 3. behandelt und von der filtrirten Flüssigkeit 50 Cc. mit Ammoniummolybdat gefällt.

b. Abgekürztes Verfahren.

I. Superphosphate mit geringem Eisengehalt.

Zu dieser Kategorie gehören vornehmlich die aus Knochenkohle, Knochenasche, Knochenmehl, Lot-Phosphat, Estremadura-Phosphorit, Perugano und den in §. 59 aufgeführten Phosphatguanos dargestellten Superphosphate.

1. Man bestimmt die Feuchtigkeit wie in a. 1.

2. Bestimmung der in Wasser löslichen Phosphorsäure *). 20 Grm. Superphosphat werden in einem kleinen Porzellan-

*) Da es bei den zu gewissen Zeiten in den analytischen Laboratorien ausserordentlich sich häufenden Untersuchungen der Superphosphate sehr wünschenswerth erschien, den oben (vergl. a. 2.) angegebenen, etwas umständlichen Weg zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure mit einem kürzeren zu vertauschen, so ist man von jeher bemüht gewesen, ein schneller zum Ziel führendes Verfahren anzuwenden und digerirte zu diesem Zweck die Superphosphate sogleich mit einem grösseren, abgemessenen Volumen Wasser. Nun ist aber die Menge der hierbei in Lösung gehenden Phosphorsäure nichts Absolutes, sondern sowohl von der Menge des angewandten Wassers als auch von der Digestionsdauer abhängig. Es war also beim Abweichen von der wissenschaftlichen Genauigkeit (was bei technischen Prüfungen ohne Schädigung der Interessenten auch zulässig ist, sobald nur die untersuchenden Chemiker ein einheitliches Verfahren benutzen) vor allem geboten, sich über eine Methode schlüssig zu machen, welche bei den verschiedenen Sorten der Superphosphate möglichst constante Zahlen liefert. Als solche empfiehlt sich am meisten das hier beschriebene Verfahren von Abesser, Jani und Märker (Zeitschr. f. analyt. Chem. XII, 173 ff.).

mörser mit Ausguss mit Wasser übergossen, die Klümpchen mittelst des Pistills ohne starkes Aufdrücken zertheilt, vollständig in eine Literflasche gespült, diese bis zur Marke mit Wasser aufgefüllt, mit einem Stöpsel verschlossen, fünf Minuten lebhaft umgeschüttelt und sogleich abfiltrirt.

Liegt ein beim Reiben leicht schmierendes Superphosphat zur Untersuchung vor, so ist es rathsam, 40 Grm. Substanz auf 2 Liter Lösung zu bringen.

Man prüft die Lösung durch Zusatz von $\frac{1}{4}$ Volumen Natriumacetalösung (§. 22). Tritt keine oder nur ganz schwache Trübung ein, so titirt man 10 Cc. plus 2 Cc. Natriumacetat mit Uranlösung vor und verwendet 50 Cc. + 10 Cc. Natriumacetat zur eigentlichen Bestimmung (§. 40). Trübt sich die Lösung durch Natriumacetat stärker, so misst man 200 Cc. in eine trockne Flasche ab, misst 50 Cc. Natriumacetat hinzu, verschliesst mit einem Kork, schüttelt um, lässt zur Abscheidung des Eisenphosphats stehen und verfährt wie in §. 44 β . Von der vom Eisenphosphat abfiltrirten Flüssigkeit werden 50 Cc. = 40 ursprünglicher Lösung titirt. Die Phosphorsäure berechnet sich aus der verbrauchten Uranmenge plus der im Eisenphosphat enthaltenen Menge.

3. Soll auch die in Wasser unlösliche Phosphorsäure bestimmt werden (bei Knochenmehlsuperphosphaten oder aufgeschlossenem Peruguano, oder wenn es sich um Verbesserung der Fabrikationsmethoden handelt), so werden 10 Grm. Superphosphat in einem Halbliterkolben mit etwa 100 Cc. Wasser und 20 Cc. Salpetersäure eine halbe Stunde gekocht, mit Wasser verdünnt, nach dem Abkühlen und Auffüllen mit Wasser zur Marke, umgeschüttelt und durch ein trocknes Faltenfilter filtrirt. (Enthält das Superphosphat harte Körner, so thut man wohl, dasselbe erst mit Wasser im Porzellanmörser fein abzureiben und hierauf in die Massflasche zu spülen.) Man verwendet 100 Cc. zur Herstellung einer halb-starken Lösung und verfährt wie in §. 44 β . Nach Abzug der in 2. gefundenen löslichen Phosphorsäure von der erhaltenen Gesamtposphorsäure erhält man die unlösliche Phosphorsäure als Rest.

Wünscht man die Bestimmung der Phosphorsäure in 2. und 3. gewichtsanalytisch vorzunehmen, so fällt man 50 Cc. mit Ammoniummolybdat. Bei der löslichen Phosphorsäure stumpft man zuvor die freie Säure durch Ammoniak ab, setzt Salpetersäure im Ueberschuss zu und hierauf Ammoniummolybdat.

§. 69.] Superphosphate mit grösserem Eisengehalt. 79

4. Enthält das Superphosphat Stickstoff, so verbrennt man 1 Grm. Substanz mit Natronkalk unter Vorlage von 20 Cc. titrirter Schwefelsäure (§. 46).

5. Ist gleichzeitig Kali vorhanden, so misst man 100 Cc. der in 2. erhaltenen wässerigen Lösung in eine Massflasche von 200 Cc. ab, säuert mit Salzsäure an, erhitzt zum Sieden, fügt vorsichtig Baryumchlorid zu, bis alle Schwefelsäure ausgefällt ist, und hierauf Ammoniak, Ammoniumcarbonat und etwas Ammoniumoxalat. Der Niederschlag setzt sich besonders beim Umschwenken des Kolbens rasch ab und prüft man, ob in der geklärten Flüssigkeit durch einen Tropfen Ammoniumcarbonat noch eine Trübung entsteht. War die Fällung vollständig, so lässt man abkühlen, füllt mit Wasser zur Marke auf, schüttelt gut um, filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter, misst vom Filtrat 100 Cc. in eine Platinschale ab, dampft im Wasserbad zur Trockne ein, und erhitzt vorsichtig bei aufgelegtem Deckel, um nicht durch Decrepitiren Verlust zu erleiden, zuletzt bis zum schwachen Glühen, bis alle Ammoniaksalze verjagt sind. Man löst in wenig Wasser, filtrirt, wenn nöthig, in eine Porzellanschale, fügt 10 Cc. Platinchlorid zu und verfährt weiter wie in §. 49.

II. Superphosphate mit grösserem Eisen- (und Thonerde-) Gehalt.

Hierher gehören die aus Lahn-, Navassa-, Sombrero-Phosphorit und ähnlichen Materialien dargestellten Superphosphate. Dieselben haben die Eigenthümlichkeit, dass ihr Gehalt an löslicher Phosphorsäure bei längerem Lagern abnimmt oder „zurück geht“. Ebenso wird beim Digeriren derselben mit grösseren Quantitäten Wasser ein Theil der Phosphorsäure alsbald wieder unlöslich *). Wollte man daher solche Superphosphate nach der gewöhnlichen (unter b. I. 2. beschriebenen) Digestionsmethode untersuchen, so würde man stets ein zu niedriges Resultat erhalten. Es bleibt also bei diesen Superphosphaten nichts übrig, als zum Auswaschen auf dem Filter zurückzukehren und zwar unter Anwendung möglichst geringer Wassermengen.

1. Zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure werden daher 10 Grm. Superphosphat mit wenig Wasser im Porzellanmörser ohne starkes Aufdrücken zu einem gleichmässigen, dünn-

*) Vergl. Dr. A. Rümpler, Zeitschr. f. analyt. Chem. XII, 151 ff.

flüssigen Brei angerieben, auf ein Filter gebracht und mit geringen Wassermengen (etwa 5 Cc.) bis zum Verschwinden der sauern Reaction ausgewaschen. Das Filtrat wird in einem Halbliterkolben aufgefangen. In der Regel trübt sich dasselbe durch Ausscheidung von Ferriphosphat. Man tröpfelt daher vorsichtig Salpetersäure zu, bis sich die Flüssigkeit klärt, füllt zur Marke auf, schüttelt um und füllt 50 Cc. mit Ammoniummolybdat, oder man bestimmt, wenn der Eisengehalt nicht zu hoch ist, die Phosphorsäure durch Titriren, indem man 200 Cc. mit 50 Cc. Natriumacetat versetzt und wie in a. I. 2. verfährt.

2. Zur Bestimmung der unlöslichen Phosphorsäure führt man wie in b. I. 3. die gesamte Phosphorsäure in Lösung über, fällt aber, da hier das Titriren nicht anwendbar ist, 50 Cc. mit Ammoniummolybdat, und bringt die in 1. gefundene lösliche Phosphorsäure in Abzug.

3. Stickstoff und Kali bestimmt man wie in b. I. 4. u. 5.

c. Bestimmung der „zurückgegangenen“ Phosphorsäure in den Phosphorit-Superphosphaten.

Um in den unter b. II. genannten Superphosphaten mit hohem Eisengehalt die zurückgegangene Phosphorsäure zu bestimmen, welcher ein höherer Werth zukommen soll, als der unaufgeschlossenen, ist von Fresenius, Neubauer und Luck*) ein Verfahren angegeben worden, welches sich darauf gründet, dass die Phosphorite in einer Lösung von neutralem citronsaurem Ammonium fast unlöslich sind, gefälltes phosphorsaures Calcium dagegen sich fast vollständig löst. Es mag dahingestellt sein, in wie weit das Verfahren theoretisch und praktisch gerechtfertigt ist. Dasselbe hat jedoch einmal im Düngerhandel der Rheingegenden Eingang gefunden und soll daher der Vollständigkeit wegen hier beschrieben werden.

1. Man reibt 2 Grm. Superphosphat auf gewöhnliche Weise im Porzellanmörser mit wenig Wasser an, extrahirt die lösliche Phosphorsäure durch Auswaschen auf dem Filter, bringt das Filtrat auf 200 Cc. und füllt 100 Cc. mit Ammoniummolybdat.

2. Den in 1. erhaltenen Rückstand spritzt man mittelst einer kleinen Spritzflasche, welche man mit 100 Cc. einer neutralen Lösung von citronsaurem Ammonium von 1,09 specif. Gew. gefüllt hat, vollständig vom Filter in einen Porzellanmörser mit Ausguss, lässt

*) Zeitschr. f. analyt. Chem. X, 149 ff.

die gröberen Theile sich absetzen und giesst die Flüssigkeit in ein Kölbchen ab. Man zerreibt nun den im Porzellanmörser gebliebenen Rückstand zu einem höchst feinen Brei und bringt ihn mit der noch übrigen Lösung von citronsaurem Ammonium ebenfalls in das Kölbchen. Man lässt darin unter häufigem Schütteln bei 30 bis 40° eine halbe Stunde und filtrirt. Den Filterrückstand wäscht man zwei bis drei mal mit einer Mischung von gleichen Theilen Wasser und citronsaurem Ammonium und hierauf zwei bis drei mal mit reinem Wasser aus. Die Lösung der zurückgegangenen Phosphorsäure schüttet man weg und bestimmt in dem Rückstand nach dem Trocknen und Einäschern des Filters die unaufgeschlossene Phosphorsäure, indem man in Wasser und 5 Cc. Salpetersäure in der Siedehitze löst, die Lösung auf 200 Cc. bringt und 100 Cc. mit Ammoniummolybdat fällt.

3. In 10 Grm. des Superphosphats bestimmt man auf gewöhnliche Weise die Gesammtphosphorsäure (vergl. b. I. 3.) nach der Molybdänmethode.

Man hat jetzt die in 1. gefundene lösliche Phosphorsäure = L , die in 2. ermittelte unaufgeschlossene Phosphorsäure = U und die in 3. bestimmte Gesammtphosphorsäure = G , und kann nun leicht die zurückgegangene Phosphorsäure Z nach der Gleichung berechnen:

$$Z = G - (L + U).$$

Es leuchtet ein, wie zeitraubend die eben beschriebene Feststellung der zurückgegangenen Phosphorsäure wird, da jedesmal drei Gewichtsbestimmungen der Phosphorsäure nothwendig sind. Da zudem der Werth der zurückgegangenen Phosphorsäure ein zweifelhafter ist, so wird, so viel dem Verfasser bekannt geworden ist, auch an den rheinischen Versuchstationen die Bestimmung der zurückgegangenen Phosphorsäure nicht mehr regelmässig ausgeführt. In Norddeutschland hat dieselbe überhaupt nie Eingang gefunden.

d. Prüfung auf Verfälschungen und Verunreinigungen.

Da die Superphosphate der Natur der Rohmaterialien nach von sehr verschiedener Beschaffenheit sein können, so ist im Allgemeinen die Menge der löslichen Phosphorsäure für die Werthbestimmung allein massgebend, denn fremde Zusätze geben sich immer durch eine Verminderung des Gehalts an löslicher Phosphorsäure zu erkennen. Eine gewisse Ausnahmestellung haben jedoch die Knochenmehlsuperphosphate. In diesen hat auch die un-

aufgeschlossene Phosphorsäure einen höheren Werth als in den gewöhnlichen Superphosphaten, und es kommen daher auch nicht selten Zusätze von Phosphorit, Enderbury-, Maldenguano und ähnlichen Rohphosphaten vor. Man erkennt dieselben beim Abschlämmen zur Bestimmung der löslichen Phosphorsäure, indem hierbei ein mehr körniger, sandiger Rückstand bleibt, als bei reinem Knochenmehlsuperphosphat; auch wird die salpetersaure Lösung von reinem Knochenmehlsuperphosphat durch Natriumacetat nicht getrübt oder gefällt, während dies bei Zusätzen in der Regel geschieht.

Bei Ammoniak-Superphosphaten vergesse man nie, auf die schädlich wirkenden Rhodanverbindungen zu prüfen, indem man die wässerige Lösung mit Salzsäure versetzt und beobachtet, ob Ferrichlorid die bekannte Rothfärbung erzeugt.

16. G y p s (Calciumsulfat).

a. Ausführliche Analyse.

§. 70. 1. Durch Trocknen von 3 Grm. Gyps im Platintiegel bei 100° bis zum constanten Gewicht bestimmt man die Feuchtigkeit und durch weiteres Erhitzen bis zum schwachen Glühen das chemisch gebundene Wasser.

2. Man kocht 5 Grm. Gyps in einem Becherglas, welches man mit einem Uhrglas bedeckt, wiederholt mit verdünnter Salzsäure aus, filtrirt in einen Halbliterkolben und wäscht mit heissem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Das Filtrat füllt man nach dem Abkühlen mit Wasser auf 500 Cc. auf und mischt durch Umschütteln. Durch Einäschern und Glühen des ungelösten Rückstandes erhält man Sand und Thon.

3. 100 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats werden mit Ammoniak übersättigt und das etwa ausgeschiedene Eisenoxyd nebst Thonerde abfiltrirt, ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Im Filtrat fällt man den Kalk durch Ammoniumoxalat in der Siedhitze und in dem eingeeengten Filtrat nach Zusatz von Ammoniak bis zu 2,5 Proc. Gehalt die etwa vorhandene Magnesia mit Natriumphosphat (§. 55 a., 6. und 7.).

4. In 100 Cc. wird die Schwefelsäure durch Baryumchlorid gefällt (§. 56 a. 7.).

5. Ist Calciumcarbonat vorhanden, so wird dasselbe durch eine Kohlensäurebestimmung ermittelt, die man mit 5 Grm. im Kolbe'schen Apparat vornimmt (§. 50). Durch Multiplication der gefundenen Kohlensäure mit 2,273 erhält man das Calciumcarbonat.

6. Sollen auch die Alkalien bestimmt werden, so kocht man 10 Grm. mit verdünnter Salzsäure, wobei es nicht nöthig ist, dass aller Gyps gelöst wird, filtrirt und wäscht aus. Im Filtrat fällt man zuerst unter Erwärmen die Schwefelsäure mit Baryumchlorid, hierauf das überschüssige Baryumchlorid und den Kalk durch Ammoniak, kohlensaures und oxalsaures Ammonium, filtrirt, wäscht aus, verdampft zur Trockne und verfährt weiter wie in §. 55 a. 8.

b. Abgekürztes Verfahren.

Für technische Zwecke genügt es in der Regel im Gyps eine Bestimmung des Calciumsulfats vorzunehmen. Man digerirt 3 Grm. des feingepulverten Gypses längere Zeit mit 300 Cc. titrirter Natriumcarbonatlösung (§. 35), filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter und titirt mit Schwefelsäure zurück. Die Verminderung der Alkalität entspricht dem vorhandenen Gyps. 14 N oder 53 Na_2CO_3 entsprechen 68 CaSO_4 oder 86 $\text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$.

17. Düngesalz.

§. 71. Unter diesem Namen kommt gegenwärtig ein weisses, pulverförmiges Material in den Handel, welches vorzugsweise aus Calciumsulfat und Natriumchlorid besteht, oft aber auch namhafte Mengen von Calciumphosphat enthält. Zur Feststellung des Werthes desselben bestimmt man Wasser, Schwefelsäure, Kalk, Magnesia, Phosphorsäure und Natriumchlorid.

1. 3 Grm. werden in einem Platintiegel bei 100° bis zum constanten Gewicht getrocknet und aus dem Gewichtsverlust die Feuchtigkeit berechnet. Durch Erhitzen bis zum schwachen Glühen erhält man das chemisch gebundene Wasser.

2. Man kocht 5 Grm. Substanz in einem Becherglas, welches man mit einem Uhrglas bedeckt, wiederholt mit verdünnter Salzsäure aus, filtrirt in einen Viertelliterkolben und wäscht den unlöslichen Rückstand mit heissem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. Das Filtrat füllt man nach dem Abkühlen mit Wasser zur Marke auf und schüttelt um. Der ungelöste Rückstand wird nach dem Trocknen und Glühen als Sand und Thon in Rechnung gestellt.

3. 50 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats werden zur Bestimmung der Schwefelsäure mit Baryumchlorid gefällt (§. 56 a. 7.).

4. Zur Bestimmung von (Eisenoxyd) Kalk und Magnesia dienen ebenfalls 50 Cc. und verfährt man nach §. 55 a. 5., 6. und 7.

5. 100 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats werden zur Trockne verdampft, mit Salpetersäure aufgenommen, wieder auf 100 Cc. aufgefüllt, gemischt, wenn nöthig filtrirt und in 50 Cc. die Phosphorsäure mit Ammoniummolybdat gefällt.

6. 2 Grm. werden in eine trockne Flasche abgewogen, 200 Cc. Wasser hinzugemessen, die Flasche verschlossen und längere Zeit unter häufigem Umschütteln digerirt. Man filtrirt durch ein trocknes Faltenfilter, misst 100 Cc. in ein Becherglas ab, säuert mit Salpetersäure an und bestimmt das Chlor durch Fällen mit Silbernitrat (§. 56 a. 8.). Durch Multiplication des gefundenen Silberchlorids mit 0,408 erhält man das Natriumchlorid.

18. Kalk (Düngekalk).

§. 72. Unter dieser Bezeichnung gelangt der durch Brennen seiner Kohlensäure mehr oder weniger vollständig beraubte Kalkstein als Düngemittel in den Handel.

a. Ausführliche Analyse.

1. 10 Grm. werden in einem Becherglas mit etwa 100 Cc. Wasser übergossen, 40 Cc. Salzsäure hinzugefügt, bis zum Sieden erhitzt, in einen Halbliterkolben filtrirt und mit heissem Wasser bis zum Verschwinden der sauern Reaction ausgewaschen. Der ungelöste, geglühte Rückstand besteht aus Kieselsäure, Sand und Thon. Das Filtrat bringt man auf 500 Cc. und verwendet

2. 100 Cc. zur Bestimmung etwa vorhandener Schwefelsäure (§. 56 a, 7.).

3. 100 Cc. werden zur Trockne verdampft, in Salzsäure aufgenommen, wieder auf 100 Cc. aufgefüllt, umgeschüttelt und filtrirt, indem man den Trichter mit einer Glasplatte bedeckt hält. Nachdem die Flüssigkeit das Filter passirt hat, stellt man das Filtrat bei Seite und wäscht das Filter für sich aus. Nach dem Trocknen und Glühen desselben erhält man die in Salzsäure lösliche Kieselsäure.

4. In 50 Cc. des in 3. erhaltenen Filtrats bestimmt man Eisenoxyd, Kalk und Magnesia wie in §. 55 a. 5., 6. und 7.

5. Um das beim Brennen des Kalks nicht zersetzte resp. das neu gebildete Calciumcarbonat zu ermitteln, bestimmt man in 5 Grm. die Kohlensäure im Kolbe'schen Apparat (§. 50).

6. Für die düngende Wirkung des gebrannten Kalks sind ferner die in Wasser löslichen Alkalien von Bedeutung. Zu

ihrer Bestimmung übergiesst man 50 Grm. des gebrannten Kalks in einem Kolben mit 500 Cc. Wasser, verstopft den Kolben und digerirt 24 Stunden unter häufigem Umschütteln. Hierauf filtrirt man durch ein trocknes Faltenfilter, misst 200 Cc. ab, verdampft mit Ammoniak, Ammoniumcarbonat und etwas Ammoniumoxalat zur Trockne und verfährt weiter wie in §. 55 a. 8.

b. Abgekürztes Verfahren.

Für viele Fälle genügt es, im gebrannten Kalk nur die Menge des Kalks zu ermitteln. Man nimmt alsdann in der mit Ammoniak übersättigten salzsauren Lösung (vergl. a. 1.) nur die Fällung des Kalks mit Ammoniumoxalat vor. Auch kann man, wenn der Kalk nicht zuviel andere Basen enthält, etwa 2 Grm. mit 200 Cc. titrirter Salzsäure oder Salpetersäure digeriren (36 Grm. HCl oder 54 Grm. N_2O_5 im Liter), in 100 Cc. die überschüssige Säure mit titrirter Natronlauge zurückmessen und den Verlust an Acidität auf Kalk berechnen.

19. Mergel.

§. 73. Unter den zur Düngung verwendeten Mergelsorten weisen einige nächst dem gewöhnlichen Gehalt an Kalk und Magnesia auch einen solchen an Phosphorsäure und Kali auf und beruht auf der Menge und Löslichkeit der letzteren nicht selten die günstige Wirkung des Mergels auf das Pflanzenwachsthum. Bei genauen Analysen hat man daher stets auch auf diese Stoffe Rücksicht zu nehmen.

a. Ausführliche Analyse.

1. Durch Trocknen von 5 Grm. Mergel bei 100^0 bis zum constanten Gewicht bestimmt man die Feuchtigkeit.

2. 20 Grm. Substanz werden in einem Kolben mit 100 Cc. Wasser und 60 Cc. Salzsäure übergossen und eine Stunde gekocht. Man filtrirt in einen Halbliterkolben und wäscht den ungelösten Rückstand mit heissem Wasser auf dem Filter bis zum Verschwinden der sauren Reaction aus. Das Filtrat füllt man nach dem Abkühlen mit Wasser zur Marke auf und schüttelt um. Nach dem Trocknen und Glühen des Filters sammt Inhalt erhält man Sand und Thon.

3. Man versetzt 25 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats mit etwas

Natriumphosphat und fällt das Eisenoxyd mit Ammoniak und Essigsäure (§. 55 a. 5.).

4. Das Filtrat von 3. dient zur Bestimmung von Kalk und Magnesia nach §. 55 a., 6. und 7.

5. Zur Bestimmung der Phosphorsäure werden 100 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats zur Abscheidung der Kieselsäure wie in §. 55 a. 3. behandelt und 50 Cc. der von der Kieselsäure befreiten Flüssigkeit mit Ammoniummolybdat gefällt.

6. In 50 Cc. des in 2. erhaltenen Filtrats bestimmt man das Kali nach §. 55 a. 8.

7. In 2 Grm. Substanz bestimmt man die Kohlensäure mittelst des Kolbe'schen Apparats (§. 50).

b. Abgekürztes Verfahren.

In der Regel begnügt man sich, in den Mergeln nur den Gehalt an Calciumcarbonat zu bestimmen, indem man in 2 Grm. Substanz die Kohlensäure mittelst des Geissler'schen Apparats (§. 51) ermittelt (C O_2 mal $2,273 = \text{Ca C O}_3$).

Tafel der Aequivalent- und Atomgewichte der wichtigeren Elemente.

(Wasserstoff = 1.)

Name des Elements	Zeichen	Gewicht eines Aequivalents	Gewicht eines Atoms
Aluminium	Al	13,7	27,4
Antimon	Sb	122,0	122,0
Arsen	As	75,0	75,0
Baryum	Ba	68,5	137,0
Blei	Pb	103,5	207,0
Bor	B	11,0	11,0
Brom	Br	80,0	80,0
Cadmium	Cd	56,0	112,0
Cäsium	Cs	133,0	133,0
Calcium	Ca	20,0	40,0
Chlor	Cl	35,5	35,5
Chrom	Cr	26,2	52,4
Eisen	Fe	28,0	56,0
Fluor	Fl	19,0	19,0
Gold	Au	196,0	196,0
Jod	J	127,0	127,0
Kalium	K	39,1	39,1
Kobalt	Co	29,5	59,0
Kohlenstoff	C	6,0	12,0
Kupfer	Cu	31,7	63,4
Lithium	Li	7,0	7,0
Magnesium	Mg	12,0	24,0
Mangan	Mn	27,5	55,0
Molybdän	Mo	48,0	96,0
Natrium	Na	23,0	23,0
Nickel	Ni	29,5	59,0
Palladium	Pd	53,0	106,0
Phosphor	P	31,0	31,0
Platin	Pt	99,0	198,0
Quecksilber	Hg	100,0	200,0

Name des Elements	Zeichen	Gewicht eines Aequivalents	Gewicht eines Atoms.
Rubidium	Rb	85,4	85,4
Sauerstoff	O	8,0	16,0
Schwefel	S	16,0	32,0
Selen	Se	39,5	79,0
Silber	Ag	108,0	108,0
Silicium	Si	14,0	28,0
Stickstoff	N	14,0	14,0
Strontium	Sr	43,75	87,5
Tellur	Te	64,0	128,0
Thallium	Tl	204,0	204,0
Titan	Ti	25,0	50,0
Uran	Ur	59,4	118,8
Wasserstoff	H	1,0	1,0
Wismuth	Bi	210,0	210,0
Zink	Zn	32,5	65,0
Zinn	Sn	59,0	118,0

Tafel der Factoren zur Berechnung der gesuchten Substanz aus der gefundenen.

Gesucht	Gefunden
Ammoniak, $2(\text{H}_3\text{N})$	Ammoniumplatinchlorid, $2(\text{H}_4\text{NCl})\cdot\text{PtCl}_4$ 0,0761
Ammoniak, H_3N	Ammoniumchlorid, H_4NCl 0,318
Ammoniak, H_3N	Stickstoff, N 1,214
Calciumcarbonat, CaCO_3	Kohlensäure, CO_2 2,273
Chlor, Cl	Silberchlorid, AgCl 0,247
Eisenoxyd, Fe_2O_3	Ferriphosphat, $2(\text{FePO}_4)$ 0,530
Kali, K_2O	Kaliumplatinchlorid, $2\text{KCl}\cdot\text{PtCl}_4$ 0,193
Kaliumchlorid, 2KCl	Kaliumplatinchlorid, ... 0,305
Kalk, CaO	Kohlensäure, CO_2 1,273
Magnesia, 2MgO	Magnesiumpyrophosphat, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$. . 0,360
Natriumchlorid, NaCl	Silberchlorid, AgCl 0,408

Gesucht	Gefunden
Natron, Na_2O	Natriumsulfat, Na_2SO_4 0,437
Oxalsäure, C_4O_6	Kohlensäure, 4C O_2 0,818
Phosphorsäure, P_2O_5	Ferriphosphat, $2(\text{FeP O}_4)$ 0,470
Phosphorsäure, P_2O_5	Natriumpyrophosphat, $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ 0,5338
Phosphorsäure, P_2O_5	Magnesiumpyrophosphat, $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ 0,640
Salpetersäure, N_2O_5	Stickstoff, 2N 3,857
Salzsäure, HCl	Stickstoff, N 2,607
Schwefelsäure, SO_3	Baryumsulfat, BaSO_4 0,343
Schwefelsäure, SO_3	Stickstoff, 2N 2,857
Stickstoff, N	Ammoniumchlorid, H_4NCl 0,2616
Stickstoff, 2N	Ammoniumplatinchlorid, $2(\text{H}_4\text{NCl})\cdot\text{PtCl}_4$ 0,0627
Stickstoff, 2N	Salpetersäure, N_2O_5 0,2592
Stickstoff, 2N	Schwefelsäure, SO_3 0,350

Table of Contents

Introduction	1
Chapter I	10
Chapter II	20
Chapter III	30
Chapter IV	40
Chapter V	50
Chapter VI	60
Chapter VII	70
Chapter VIII	80
Chapter IX	90
Chapter X	100
Chapter XI	110
Chapter XII	120
Chapter XIII	130
Chapter XIV	140
Chapter XV	150
Chapter XVI	160
Chapter XVII	170
Chapter XVIII	180
Chapter XIX	190
Chapter XX	200

Table of Contents

Introduction	1
Chapter I	10
Chapter II	20
Chapter III	30
Chapter IV	40
Chapter V	50
Chapter VI	60
Chapter VII	70
Chapter VIII	80
Chapter IX	90
Chapter X	100
Chapter XI	110
Chapter XII	120
Chapter XIII	130
Chapter XIV	140
Chapter XV	150
Chapter XVI	160
Chapter XVII	170
Chapter XVIII	180
Chapter XIX	190
Chapter XX	200

ALPHABETISCHES REGISTER.

(Die Zahlen beziehen sich auf die Seiten.)

A.

Abfallproducte 62.
Abraumsalze 67.
Alkohol, als Reagens 1.
Ammoniak, als Reagens 3.
—, qualitativer Nachweis 43.
—, quantitative Bestimmung 27.
— schwefelsaures, Analyse desselben 64.
— Wasser, zum Auswaschen 3.
Ammonium-Carbonat, als Reagens 6.
— -Chlorid, als Reagens 4.
— -Molybdat, als Reagens 6.
— -Oxalat, als Reagens 6.
— -Sulfat, Analyse desselben 64.
— -Sulfocyanat 66.
Analytische Methoden 16.
Angamosguano 56.
Apatit, Analyse desselben 44.
— Norwegischer 44.
Aequivalentzahlen 87.
Aether, als Reagens 2.
Atomgewichtszahlen 87.

B.

Bakerguano 56.
Barytlösung, titrirte 12.
Baryum-Chlorid, als Reagens 4.
— -Hydroxyd, als Reagens 4.
— —, titrirte Lösung 12.
Blutmehl 62.

C.

Calcium-Carbonat, Bestimmung im gebrannten Kalk 84.
— —, Bestimmung in der Knochenkohle 33.
— —, Bestimmung im Mergel 85.
— -Phosphat, als Reagens 7.
— — gefälltes, Analyse desselben 52.
— —, titrirte Lösung 13.
— -Sulfat, Analyse desselben 82.
Cambridgekoprolithen 44.
Carolinaphosphat 44.
Chilisalpeter, Analyse desselben 62.
—, Prüfung desselben auf Verfälschungen 64.
Chlor, qualitativer Nachweis 42.
—, quantitative Bestimmung 50.
Curaçauguano 56.

D.

Düngekalk, Analyse desselben 84.
Düngesalz, Analyse desselben 83.

E.

Einstreusalz 67.
Eisenchlorid, als Reagens 5.
Eisenoxyd, qualitativer Nachweis 43.
—, quantitative Bestimmung in Phosphaten 45.

Eisenoxydul, qualitativer Nachweis 43.

Eisenvitriol, als Reagens 7.

Enderburyguano 56.

Englische Koprolithen 44.

Essigsäure, als Reagens 2.

Estremaduraphosphorit 44.

F.

Factoren zur Berechnung der Analysen 88.

Ferrichlorid, als Reagens 5.

Ferrooxyd, qualitativer Nachweis 43.

Ferrosulfat, als Reagens 7.

Fettgrieben 62.

Filter, extrahirte 9.

Fischguano 61.

— norwegischer 61.

Fledermausguano 56.

Fleischmehl 61.

Fluor, qualitativer Nachweis 42.

—, quantitative Bestimmung im Lahnphosphorit 46.

G.

Gaswasser 67.

Guano, Angamos- 56.

— Baker- 56.

— Curaçao- 56.

— Enderbury- 56.

— Fisch- 61.

— Fledermaus- 56.

— Granat- 61.

— Howland- 56.

— Jarvis- 56.

— Itschabo- 56.

— Lobos- 56.

— Malden- 56.

— Mejillones- 56.

— Peru- 52.

— — aufgeschlossener 77.

— Phönix- 56.

— Starbuck- 56.

Guanosorten, phosphatische 56.

Gyps, Analyse desselben 82.

H.

Hornmehl 62.

Howlandguano 56.

I.

Jarvisguano 56.

Itschaboguan 56.

K.

Kainit 67.

Kali, qualitativer Nachweis 43.

—, quantitative Bestimmung 28.

— raffinirtes schwefelsaures 67.

— rohes " 67.

Kalidünger, concentrirter 67.

— dreifach concentrirter 67.

— fünffach " 67.

Kali-Magnesia, raffinirte schwefelsaure 67.

— — rohe schwefelsaure 67.

Kalisalze 67.

Kalium-Ferricyanid, als Reagens 8.

— -Ferrocyanid, als Reagens 8.

— -Nitrat, als Reagens 5.

Kalk, qualitativer Nachweis 43.

—, quantitative Bestimmung in Phosphaten 45.

— Dünge- 84.

— gebrannter, als Reagens 3.

— —, Analyse desselben 84.

— -Magnesia, kalihaltige schwefelsaure 67.

— Milch, als Reagens 3.

— phosphorsaurer, gefällter der Leimfabriken 52.

Kammersäure 69.

Knochenasche 51.

Knochenkohle, Analyse derselben 49.

— gebrauchte 49.

Knochenmehl 57.

— aufgeschlossenes 77. 81.

— gedämpftes 57.

— rohes 57.

—, Prüfung auf Verfälschungen 59.

Kohlensäure, qualitativer Nachweis 42.

—, quantitative Bestimmung, nach Geissler 31.

—, quantitative Bestimmung, nach Kolbe 30.

—, quantitative Bestimmung, nach Scheibler 33.

Koprolithen, Analyse derselben 44.

— von Hannover und Braunschweig 44.

— englische 44.

L.

Lackmuspapier 8.

Lackmustinctur 8.

Lahnphosphorit 44.

Lederschnitzel 62.

Leimabfälle 62.

Lobosguano 56.

Lösliche Phosphorsäure, qualitativer Nachweis 43.
 — —, quantitative Bestimmung in Superphosphaten 76. 77. 79.
 Lotphosphat 44.

M.

Magnesia, qualitativer Nachweis 43.
 —, quantitative Bestimmung in Phosphaten 46.
 Magnesium-Chlorid, als Reagens 4.
 — Gemisch " " 4.
 Maldenguano 56.
 Marmor, gebrannter, als Reagens 3.
 Mejillonesguano 56.
 Mergel 85.
 Molybdänmethode 18.
 Molybdänrückstände, Aufbereitung derselben 19.
 Molybdänsäurelösung, als Reagens 6.
 Molybdänwaschflüssigkeit 7.

N.

Natrium-Acetat, als Reagens 6.
 — Carbonat " " 5.
 — —, titrirte Lösung 10.
 — Hydroxyd, als Reagens 3.
 — —, titrirte Lösung 12.
 — Phosphat, als Reagens 6.
 Natron, qualitativer Nachweis 43.
 Natronkalk, als Reagens 3.
 Natronlauge, " " 3.
 — titrirte 12.
 Natronsalpeter, Analyse desselben 62.
 —, Prüfung auf Verfälschungen 64.
 Navassaphosphat 44.

O.

Organische Stoffe, qualitativer Nachweis 43.
 — — stickstoffhaltige, qualitativer Nachweis 44.

P.

Peruguano, Analyse desselben 52.
 —, Prüfung auf Verfälschungen 55.
 — aufgeschlossener 77.
 Phönixguano 56.
 Phosphatguanos 56.
 Phosphorit, Analyse desselben 44.
 — Estremadura- 44.
 — von Hannover und Braunschweig 44.

Phosphorit, von Hörde 44.
 — Lahn- (Nassauer) 44.
 — Sombrero- 44.
 Phosphorsäure, Bestimmung als Magnesiumpyrophosphat 16.
 —, Bestimmung nach der Molybdänmethode 18.
 —, Bestimmung nach der zweiten Gewichtsmethode 20.
 —, massanalytische Bestimmung 21.
 —, qualitativer Nachweis 42.
 — lösliche, qualitativer Nachweis 43.
 — —, quantitative Bestimmung in Superphosphaten 76. 77. 79.
 — zurückgegangene, Bestimmung in Superphosphaten 80.
 Platinchlorid, als Reagens 5.
 Poudrette 61.
 Probe, Vorbereitung zur Analyse 40.
 Probenahme für die Analyse 40.
 Prüfung, qualitative 42.

Q.

Qualitative Prüfung 42.

R.

Rhodan, qualitativer Nachweis 43.
 —, quantitative Bestimmung 66.

S.

Salmiak, als Reagens 4.
 Salpeter, Kali-, als Reagens 5.
 — Natron-, Analyse desselben 62.
 Salpetersäure, als Reagens 2.
 —, qualitativer Nachweis 42.
 —, quantitative Bestimmung im Chilisalpeter 64.
 Salzsäure, als Reagens 2.
 — zum Aufschliessen, quantitative Bestimmung derselben 73.
 Schlammkohle 49.
 Schwefelsäure, als Reagens 2.
 —, qualitativer Nachweis 42.
 —, quantitative Bestimmung in Phosphaten als Baryumsulfat 50.
 —, quantitative Bestimmung aus dem specif. Gewicht 69.
 —, quantitative Bestimmung durch Titriren 73.
 — zum Aufschliessen 69.
 Silbernitrat, als Reagens 7.
 Soda, calcinirte, als Reagens 5.
 Soda-Salpeter, als Reagens 5.
 Sombrophosphorit 44.

Spodium 49.
 Staffelit 44.
 Starbuckguano 56.
 Stickstoffbestimmung, in Form von
 Ammoniak 27.
 — im Chilisalpeter 64.
 — nach Varrentrapp-Will 23.
 Suffolk-Koprolithen 44.
 Sulfoeyan, qualitativer Nachweis 43.
 —, quantitative Bestimmung 66.
 Superphosphate 75.
 — mit geringem Eisengehalt 77.
 — „ grösserem „ 79.
 —, Prüfung auf Verfälschungen und
 Verunreinigungen 81.

T.

Tabelle der Aequivalent- und Atom-
 gewichte der wichtigeren Elemente
 87.
 — der Factoren zur Berechnung der
 gesuchten Substanz aus der gefun-
 denen 88.
 — zur Bestimmung der Kohlensäure
 aus dem Volumen, nach Scheib-
 ler 39.
 — über den Gehalt der Stassfurter Ab-
 raumsalze und Kaliumpräparate 67.
 — über das specifische Gewicht der
 wässerigen Salzsäure bei verschie-
 denem Gehalt an HCl 74.

Tabelle über das specifische Gewicht
 der wässerigen Schwefelsäure bei
 verschiedenem Gehalt an SO_3 70.
 — über den Gehalt der wässerigen
 Schwefelsäure, verglichen mit dem
 specif. Gewicht und den Baumé'-
 schen Graden 71.
 Talggrießen 62.

U.

Uranacetat, als Reagens 7.
 Uranlösung, titrirte 13.
 Uranrückstände, Aufbereitung dersel-
 ben 22.
 Urantitrimethode 21.
 Urat 61.

W.

Waschkohle 49.
 Wasser, destillirtes, als Reagens 1.
 Wollstaub 62.

Z.

Zurückgegangene Phosphorsäure, Be-
 stimmung in Superphosphaten 80.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

Lehrbuch der rationellen Praxis
der
landwirthschaftlichen Gewerbe.

Zugleich als siebente Auflage von

Dr. Friedr. Jul. Otto's

Lehrbuch der landwirthschaftlichen Gewerbe.

Herausgegeben in Gemeinschaft

mit

**E. Birnbaum, Bronner, Fleischmann, Haass, Lintner, Rühne,
Stammer, v. Wágner, P. Wagner u. A.**

und redigirt

von

Dr. K. Birnbaum,

Professor der Chemie am Polytechnicum zu Karlsruhe.

Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. geh.

Erschienen sind:

1. **Die Bierbrauerei.** Von Prof. Dr. C. Lintner. Erste Lieferung. Preis 3 Mark 80 Pf.
2. **Die Branntweinbrennerei und deren Nebenzweige.** Von Dr. K. Stammer. Erste Lieferung. Preis 3 Mark 80 Pf.
3. **Die Zuckerfabrikation.** Von Dr. K. Stammer. Erste Lieferung. Preis 4 Mark.
4. **Die Branntweinbrennerei und deren Nebenzweige.** Zweite Lieferung. Preis 3 Mark.
5. **Die Zuckerfabrikation.** Zweite Lieferung. Preis 4 Mark.
6. **Die Branntweinbrennerei und deren Nebenzweige.** Dritte Lieferung. Preis 4 Mark 40 Pf.
7. **Das Molkereiwesen.** Von Dr. Wilhelm Fleischmann. Erste Lieferung. Preis 3 Mark 60 Pf.
8. **Die Zuckerfabrikation.** Dritte Lieferung. Preis 4 Mark.
9. **Die Branntweinbrennerei und deren Nebenzweige.** Vierte Lieferung. Preis 4 Mark 40 Pf.
10. **Die Branntweinbrennerei und deren Nebenzweige.** Fünfte Lieferung. Preis 4 Mark 40 Pf.
11. **Die Zuckerfabrikation.** Vierte Lieferung. Preis 4 Mark.

A n l e i t u n g

zur

quantitativen chemischen Analyse

oder

die Lehre von der Gewichtsbestimmung und Scheidung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen.

Für Anfänger und Geübtere bearbeitet

von

Dr. C. Remigius Fresenius,

Geh. Hofrath, Director des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden und Professor der Chemie, Physik und Technologie am landwirthschaftlichen Institute daselbst.

Sechste stark vermehrte und verbesserte Auflage.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh.

Erster Band. Preis 12 Mark.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

A n l e i t u n g zur qualitativen chemischen Analyse

oder

die Lehre von den Operationen, von den Reagentien und von dem Verhalten der bekannteren Körper zu Reagentien, sowie systematisches Verfahren zur Auffindung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen.

Für Anfänger und Geübtere bearbeitet

von

Dr. C. Remigius Fresenius,

Geh. Hofrathe, Director des chemischen Laboratoriums zu Wiesbaden und Professor der Chemie, Physik und Technologie am landwirthschaftlichen Institute daselbst.

Mit einem Vorworte von Justus von Liebig.

Mit in den Text eingedruckten Holzstichen und einer farbigen Spectraltafel.

Vierzehnte Auflage.

gr. 8. Fein Velinpapier. geh. Preis 9 Mark.

D i e C h e m i e

in ihrer Anwendung auf

Agricultur und Physiologie.

Von

Justus von Liebig.

Neunte Auflage. Im Auftrage des Verfassers

herausgegeben von

Dr. Ph. Zöller,

ordentlicher Professor der Chemie an der K. K. Hochschule für Bodencultur zu Wien.

gr. 8. geh. Erste Abtheilung. Preis 6 Mark.

Zweite Abtheilung. Preis 6 Mark.

B e r i c h t

über die

Entwicklung der chemischen Industrie

während des letzten Jahrzehends,

im Verein mit Freunden und Fachgenossen erstattet

von

Dr. A. W. Hofmann,

Professor der Chemie an der Universität Berlin.

Autorisirter Abdruck aus dem „Amtlichen Berichte über die Wiener Weltausstellung im Jahre 1873.“

Band III. Abtheilung I.

gr. 8. Fein Velinpap. geh. Erstes Heft. Preis 6 Mark 60 Pf.

Zweites Heft. Preis 13 Mark 20 Pf.

Verlag von Friedrich Vieweg und Sohn in Braunschweig.

Handbuch der chemischen Technologie.

In Verbindung mit mehreren Gelehrten und Technikern

bearbeitet, und herausgegeben von

Dr. P. A. Bolley,

weil. Professor der technischen Chemie am Schweizerischen Polytechnikum in Zürich.

Nach dem Tode des Herausgebers fortgesetzt von

Dr. K. Birnbaum,

Professor der technischen Chemie an der polytechnischen Schule zu Karlsruhe.

Acht Bände, die meisten in mehrere Gruppen zerfallend.

gr. 8. Fein Velinpapier. geh.

Mit Kupfertafeln und in den Text eingedruckten Holzstichen.

Erschienen sind:

1. Ersten Bandes erste Gruppe: Die chemische Technologie des Wassers. Von Prof. Dr. P. A. Bolley. Mit 80 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 2 M. 40 Pf.
2. Ersten Bandes zweite Gruppe: Das Beleuchtungswesen. In zwei Abtheilungen. Von Prof. Dr. P. A. Bolley und Dr. G. Wiedemann, Professor an der Universität zu Leipzig. Mit Kupfertafeln und 231 in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Abtheilung. Preis 3 M.
3. — Zweite Abtheilung. Preis 3 M.
4. Zweiten Bandes erste Gruppe: Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Grossbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden. Von Dr. Philipp Schwarzenberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung. Preis 3 M.
5. Zweiten Bandes zweite Gruppe: Die Fabrikation chemischer Producte aus thierischen Abfällen. Von Dr. Hugo Fleck, Assistent an der Königl. polytechnischen Schule, Lehrer der Physik und Chemie an der chirurgisch-medicinischen Akademie zu Dresden. Mit 46 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 3 M.
6. Dritten Bandes erste Gruppe: Die Glasfabrikation. Von W. Stein, Professor der Chemie an der polytechnischen Schule zu Dresden. Mit 233 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 4 M.
7. Vierten Bandes erste Gruppe: Die Bierbrauerei, Branntweinbrennerei und Liqueurfabrikation. Von Dr. Fr. Jul. Otto, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Mit 135 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 10 M.
8. Vierten Bandes dritte Gruppe: Der Weinbau und die Weinbereitungskunde sowie die Bereitung des Obstweins und Krauts. Von Dr. Fr. Mohr, Königl. Preussischem Medicinalrathe und pharmaceutischem Mitgliede des Medicinal-Collegiums zu Coblenz etc. Mit 39 in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 2 M. 50 Pf.
9. Siebenter Band: Die Metallurgie. Von Dr. C. Stölzel, Professor der chemischen Technologie und Metallurgie am Königl. Bayer. Polytechnicum in München. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung: Allgemeiner Theil. Preis 5 M.
10. — Zweite Lieferung: Specieller Theil der Metallgewinnung. Roheisen und Stabeisen. Preis 3 M.
11. Fünfter Band: Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern. Erste Lieferung: Die Spinnfasern und die im Pflanzen- und Thierkörper vorkommenden Farbstoffe. Von Prof. Dr. P. A. Bolley. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 3 M.
12. Vierten Bandes zweite Gruppe: Essig-, Zucker- und Stärke-Fabrikation, Fabrikation des Stärkegummis, Stärkesyrups und Stärkezuckers, sowie die Butter- und Käse-Bereitung. Von Dr. Fr. Jul. Otto, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Erste Lieferung. Preis 3 M.
13. Sechsten Bandes zweite Gruppe: Die Darstellung der Seifen, Parfümerien und Cosmetica. Von Dr. C. Deite. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 3 M.

14. Vierten Bandes zweite Gruppe: Essig-, Zucker- und Stärke-Fabrikation, Fabrikation des Stärkegummis, Stärkesyrups und Stärkezuckers, sowie die Butter- und Käse-Bereitung. Von Dr. Fr. Jul. Otto, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Zweite Lieferung. Preis 3 M.
15. Siebenter Band: Die Metallurgie. Von Dr. C. Stölzel, Professor der chemischen Technologie und Metallurgie am Königl. Bayer. Polytechnicum in München. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Dritte Lieferung: Specieller Theil der Metallgewinnung. Stahl. Preis 2 M.
16. Vierten Bandes zweite Gruppe: Essig-, Zucker- und Stärke-Fabrikation, Fabrikation des Stärkegummis, Stärkesyrups und Stärkezuckers, sowie die Butter- und Käse-Bereitung. Von Dr. Fr. Jul. Otto, Medicinalrath und Professor der Chemie am Collegio Carolino zu Braunschweig. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Dritte Lieferung (Schluss). Preis 3 M. 50 Pf.
17. Zweiten Bandes erste Gruppe: Die Technologie der chemischen Producte, welche durch Grossbetrieb aus unorganischen Materialien gewonnen werden. Von Dr. Philipp Schwarzenberg. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Zweite Lieferung. Preis 6 M.
18. Fünfter Band: Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern. Zweite Lieferung: Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe. Der Theer: die aus Phenol und Benzol hervorgehenden Farbsubstanzen. Von Prof. Dr. P. A. Bolley. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 3 M.
19. Sechsten Bandes dritte Gruppe: Das Schiesspulver, die Zündhütchen- und Zündwaaren-Fabrikation. Dritte Abtheilung: Die Zündwaaren-Fabrikation. Von Wladimir Jettel. Preis 2 M.
20. Sechsten Bandes erste Gruppe: Die chemische Technologie der Baumaterialien und Wohnungseinrichtungen. Erste Abtheilung: Chemische Technologie des Holzes als Baumaterial. Von Dr. Adolf Mayer. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 3 M. 60 Pf.
21. Fünfter Band: Chemische Verarbeitung der Pflanzen- und Thierfasern. Dritte Lieferung: Die künstlich erzeugten organischen Farbstoffe. Der Theer: die aus Naphtalin und Anthracen hervorgehenden Farbsubstanzen. Ferner Cyanin, Murexyd, Aloëfarbstoffe, Rufigallussäure und Phenolfarbstoffe. Von Prof. Dr. E. Kopp. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 3 M. 60 Pf.
22. Sechsten Bandes dritte Gruppe: Das Schiesspulver, die Zündhütchen- und Zündwaaren-Fabrikation. Erste Abtheilung: Das Schiesspulver, dessen Geschichte, Fabrikation, Eigenschaften und Proben. Bearbeitet von Dr. J. Upmann. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 4 M. 50 Pf.
23. Sechsten Bandes dritte Gruppe: Das Schiesspulver, die Zündhütchen- und Zündwaaren-Fabrikation. Zweite Abtheilung: Die Explosivkörper und die Feuerwerkerei. Von Dr. E. von Meyer. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. Preis 3 M.
24. Achter Band: Verarbeitung der Metalle. Zweite Abtheilung: Die Erzeugung der Eisen- und Stahlschienen. Eine hüttenmännische Studie von Alphons Petzholdt. Mit einer Karte. Preis 2 M.
25. Siebenter Band: Die Metallurgie. Von Dr. C. Stölzel, Professor der chemischen Technologie und Metallurgie am Königl. Bayer. Polytechnicum in München. Mit zahlreichen in den Text eingedruckten Holzstichen. Vierte Lieferung: Specieller Theil der Metallgewinnung. Kupfer. Preis 4 M.

Jede Gruppe erscheint selbständig und ist für sich verkäuflich. Ein Erscheinen der Gruppen in bestimmter Reihenfolge ist nicht beabsichtigt.

Frühling, Dr. R. und Schulz, Dr. J., Anleitung zur Untersuchung der für die Zucker-Industrie in Betracht kommenden Rohmaterialien, Producte, Nebenproducte und Hulfssubstanzen. Zum Gebrauche zunächst für die *Laboratorien der Zuckerfabriken*, ferner für Chemiker, Fabrikanten, Landwirthe und Steuerbeamte, sowie für landwirthschaftliche und Gewerbeschulen. Mit in den Text eingedruckten Holzstichen. gr. 8. Fein Velinpap. geh. Preis 6 Mark.

Schumann, C.

Anleitung zur Untersuchung der künstlichen Düngemittel und ihrer Rohstoffe
Mit Berücksichtigung d. unter d. Agriculturchemikern vereinbarten
Untersuchungsmethoden sowie d. Prüfung auf Verunreinigungen u. Verfä-
lschungen. Für Chemiker, Techniker u. Fabrikanten bearb

Braunschweig 1876

Chem. 282 lu

urn:nbn:de:bvb:12-bsb11332429-7